

Δρ Οδυσσέας Ν. Κοψιδάς

Βελτιστοποίηση Προσρόφησης Χρωστικών σε Διάφορα Προσροφητικά Υλικά Χαμηλού Κόστους



Πειραιάς 2021

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Προσρόφηση είναι το χημικό φαινόμενο κατά το οποίο διάφορες επιφάνειες στερεών σωμάτων συγκρατούν ξένες ουσίες από υγρά. Η επιφάνεια που συγκρατεί τις ουσίες λέγεται προσροφητικό μέσο (absorbent), ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία (absorbate). Πολλά στερεά σώματα χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση διαφόρων προσμίξεων από υγρά. Τα κοινά προσροφητικά μέσα έχουν κατά κανόνα μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, ενώ τα πιο γνωστά από αυτά είναι το πυρίτιο (silica gel), το ενεργό αλουμίνιο ή ενεργή αλουμίνια (activated alumina) και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon). Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρύτατα σαν προσροφητικό μέσο στη διαδικασία καθαρισμού του νερού και στις αντιασφυξιογόνες μάσκες.

Το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε αρχικά στις επιφάνειες στερεών ουσιών, οι οποίες είναι πηγές ελεκτικών δυνάμεων, γιατί τα άτομά τους συνορεύουν μονόπλευρα με τα ομοειδή άτομα του πλέγματος του στερεού. Κατά αυτό τον τρόπο όμως δημιουργούνται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια του στερεού, η οποία μπορεί να συγκρατεί ξένα μόρια ή άτομα πολύ ισχυρά. Αργότερα το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε και σε υγρές επιφάνειες, οι οποίες όμως συγκρατούν ξένες ουσίες με λιγότερη δύναμη από ότι οι στερεές.

Το φαινόμενο της προσρόφησης συχνά συγχέεται με αυτό της απορρόφησης, οπότε θα ήταν σκόπιμο να διευκρινίσουμε την διαφορά μεταξύ των δυο φαινομένων. Απορρόφηση λέγεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια της ξένης ουσίας εισέρχονται (διεισδύουν) ανάμεσα στα μόρια του απορροφητικού μέσου. Η προσρόφηση αντιθέτως είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, αφού η προσροφούμενη ουσία συσσωρεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Στην πραγματικότητα το φαινόμενο της προσρόφησης δε συμβαίνει αυτούσιο, αλλά πάντα συνοδεύεται και από το φαινόμενο της απορρόφησης σε μικρά επίπεδα

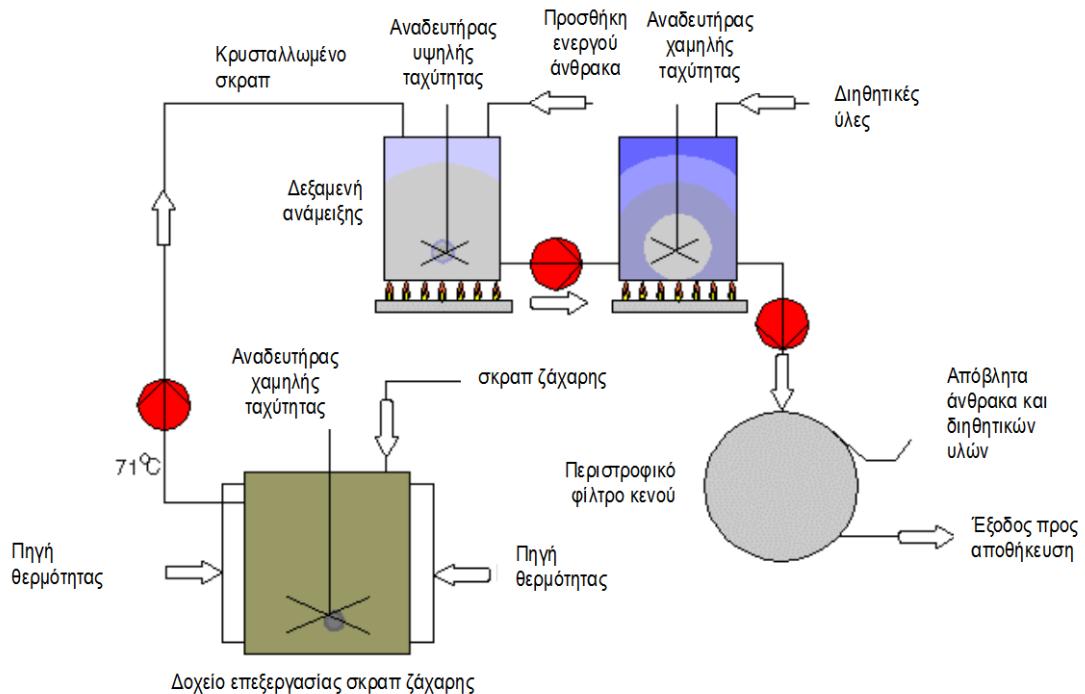
Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι γενικό και παρατηρείται σε πάρα πολλές περιπτώσεις, κυριότερες από τις οποίες είναι οι εξής:

Προσρόφηση ατμών και αερίων από στερεά:

Η συστηματική μελέτη του φαινομένου αυτού οδήγησε στην ανακάλυψη του ενεργού άνθρακα ως απορροφητικού μέσου μεγάλης ικανότητας και την χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες.

Προσρόφηση ουσιών σε διαλύματα από στερεά:

Η προσρόφηση αυτή διακρίνεται σε τρεις υποκλάδους και συγκεκριμένα τη θετική, την αρνητική και την ουδέτερη προσρόφηση.



Εικόνα 1. Τυπικό διάγραμμα διεργασιών για την επεξεργασία σκραπ (καταλοίπων) ζάχαρης.

Προσρόφηση ουσιών από υγρά:

Το παραπάνω φαινόμενο δεν είναι τόσο διαδεδομένο (τουλάχιστον στην βιομηχανία) όσο αυτό της προσρόφησης ουσιών από στερεά, αφού όπως έχει προαναφερθεί στην προσρόφηση ουσιών από στερεά αναπτύσσονται σαφέστερα μεγαλύτερες δυνάμεις.

Όταν ένα διάλυμα έρχεται σε επαφή με ένα στερεό προσροφητικό μέσο, μόρια της προσροφούμενης ουσίας μεταφέρονται από το υγρό στο στερεό, μέχρι που η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα να έρθει σε ισορροπία την προσροφούμενη ουσία στο στερεό. Η στοιχειώδης ισορροπία, σε μια δοσμένη θερμοκρασία, συνήθως αντιτροσωπεύεται από μια ισόθερμη προσρόφηση η οποία είναι η σχέση ανάμεσα στην προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας στερεού και στην συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου στο διάλυμα. Επειδή δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα μια εξίσωση για την περιγραφή όλων των μηχανισμών και των σχημάτων της ισόθερμης προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα περιγραφής του φαινομένου τα οποία αναφορικά είναι τα εξής:

- Η ισόθερμη του Langmuir για την προσρόφηση ενός προσροφητικού μέσου από υγρό διάλυμα.
- Η εξίσωση των Brunauer-Emmett-Teller (BET) που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαστρωματική προσρόφηση.
- Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich για τα αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις. Συνήθως περιγράφει την προσρόφηση ξένων σωμάτων σε υγρό διάλυμα από ενεργό άνθρακα.

Για αραιά διαλύματα η ισόθερμη προσρόφησης του Freundlich μπορεί να γραφτεί ως:

$$q = K_F \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

όπου $q = \text{mg/g}$ του προσροφούμενου υλικού, $C = \text{mg/L}$ της προσροφούμενης ουσίας και n, K_F είναι σταθερές. Η εξίσωση (1) περιγράφει τις συνθήκες ισορροπίας.

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Η ισόθερμη προσρόφησης του Langmuir (1916) μπορεί να γραφτεί ως:

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m} \right) + \left(\frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (3)$$

όπου K_L η σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης (L/mg) και q_m η ποσότητα της χρωστικής που απορροφάται (mg/g) όταν αποκαθίσταται ισορροπία.

Οι εφαρμογές της προσρόφησης είναι σημαντικότατες. Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες:

- ◆ Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούμε να επιτύχουμε υψηλό κενό σε περιπτώσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά τις οποίες η προσρόφηση αερίων από στερεά είναι έντονη. Αναφορικά, το κενό που μπορούμε να επιτύχουμε είναι της τάξης των 10^{-7} mmHg .
- ◆ Μια επίσης πολύ σημαντική εφαρμογή της προσρόφησης είναι ο διαχωρισμός μίγματος αερίων από ορισμένη προσροφητική ουσία, που παρουσιάζει ξεχωριστή ικανότητα προσρόφησης για κάθε αέριο. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τα ευγενή αέρια, καθώς τη γκαζολίνη και τα εξάνια από το πετρέλαιο.
- ◆ Μια από τις κυριότερες εφαρμογές της προσρόφησης είναι και η χρωματογραφία.
- ◆ Τέλος, άλλη μια εφαρμογή είναι ο καθαρισμός του νερού χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο τον ενεργό άνθρακα, καθώς και η χρησιμοποίησή του στις αντιασφυξιογόνες μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια.

Η λειτουργία της προσρόφησης είναι ευρύτατα διαδεδομένη στη βιομηχανία. Μετά την διαδικασία της προσρόφησης το προσροφητικό μέσο είναι δυνατόν να πεταχθεί ύστερα από μια χρήση. Πρακτικά, όμως, τα οικονομικά της διαδικασίας κάνουν απαραίτητη την αναγέννηση του προσροφητικού μέσου με απότερο σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του. Στη βιομηχανία, ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποιείται κατά κανόνα ο ενεργός άνθρακας (Εικόνα 1) ο οποίος μπορεί να αναγεννηθεί είτε χημικά είτε θερμικά.

(α) Στη χημική αναγέννηση, ο ενεργός άνθρακας έρχεται σε επαφή με χημικά που αποσυνθέτουν ή οξειδώνουν τα ξένα σώματα που προσροφήθηκαν. Η χημική αναγέννηση είναι μόνο μερικώς δραστική στο να ξαναδίνει την

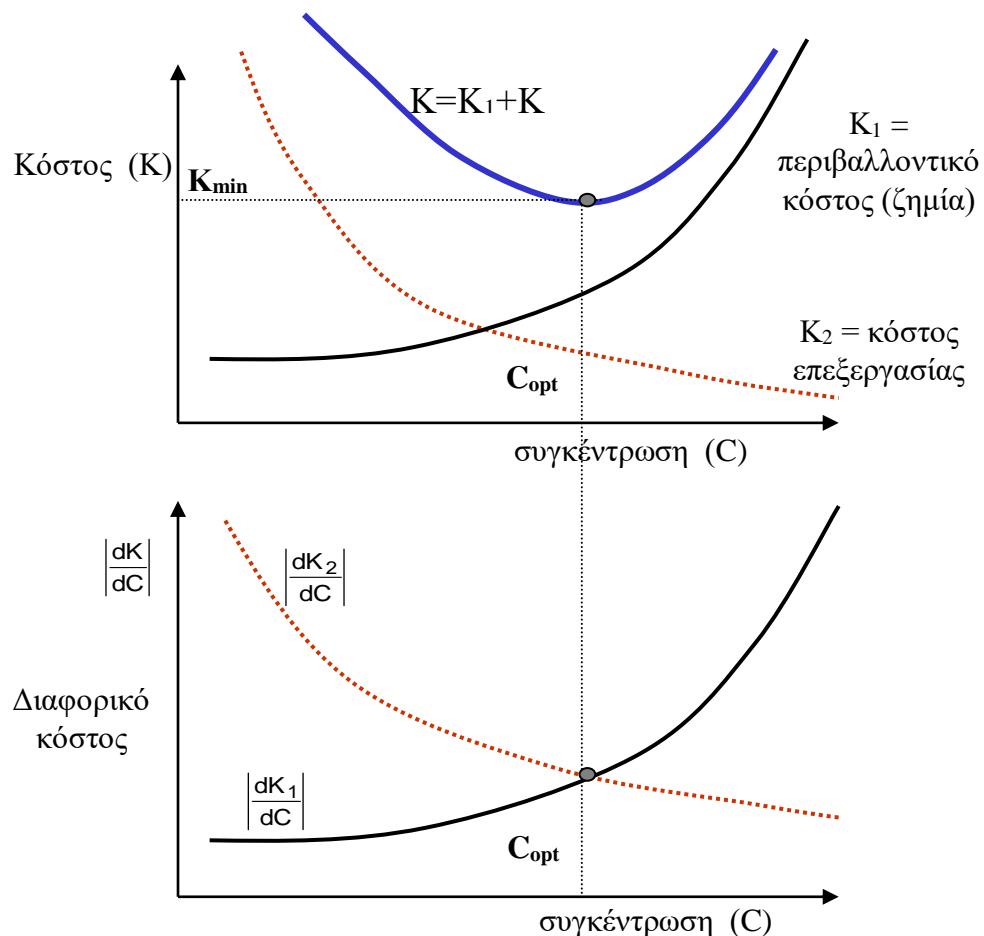
ικανότητα της προσρόφησης στον ενεργό άνθρακα και επομένως χρησιμοποιείται ελάχιστα.

(β) Η θερμική διαδικασία αναγέννησης του ενεργού άνθρακα έχει τρία κύρια βήματα:

- ο Την εξάτμιση του νερού κοντά στους 100°C
- ο Το ψήσιμο του ενεργού άνθρακα σε θερμοκρασίες έως 800°C
- ο Την ενεργοποίησή του μεταξύ 800°C και 950°C .

Οι απώλειες του άνθρακα, κατά την διάρκεια της θερμής αναγέννησής κυμαίνονται συνήθως από 5-10% της ποσότητάς του. Επομένως με αυτή την μέθοδο επιτυγχάνεται μείωση των εξόδων της διαδικασίας της προσρόφησης.

Προσδιορισμός της βέλτιστης συγκέντρωσης χρωστικής στα επεξεργασμένα απόβλητα βαφείου



Παρατήρηση:

Το βέλτιστο (optimum) βρίσκεται στο σημείο τομής των καμπυλών του διαφορικού κόστους.

Απόδειξη: $\frac{dK_t}{dC} = \frac{d(K_1 + K_2)}{dC} = 0 \Rightarrow \frac{dK_1}{dC} + \frac{dK_2}{dC} = 0 \Rightarrow \frac{dK_1}{dC} - \left(-\frac{dK_2}{dC} \right) = 0$

$$\text{επειδή } \frac{dK_2}{dC} < 0 \quad \text{έχουμε: } \left| \frac{dK_1}{dC} \right| - \left| \frac{dK_2}{dC} \right| = 0 \Rightarrow \left| \frac{dK_1}{dC} \right| = \left| \frac{dK_2}{dC} \right|$$

ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ – ΥΛΙΚΑ

- H_2O και Methylene blue
- 0,5 gr πριονίδι ανά φιάλη
- 1^η Φιάλη: 0 ml H_2O και 500 ml Methylene blue
- 2^η Φιάλη: 150 ml H_2O και 350 ml Methylene blue
- 3^η Φιάλη: 250 ml H_2O και 250 ml Methylene blue
- 4^η Φιάλη: 350 ml H_2O και 150 ml Methylene blue
- 5^η Φιάλη: 400 ml H_2O και 100 ml Methylene blue
- 6^η Φιάλη: 450 ml H_2O και 50 ml Methylene blue
- 7^η Φιάλη: 455 ml H_2O και 45 ml Methylene blue
- 8^η Φιάλη: 465 ml H_2O και 35 ml Methylene blue
- 9^η Φιάλη: 475 ml H_2O και 25 ml Methylene blue
- 10^η Φιάλη: 485 ml H_2O και 15 ml Methylene blue
- 11^η Φιάλη: 490 ml H_2O και 10 ml Methylene blue
- 12^η Φιάλη: 495 ml H_2O και 5 ml Methylene blue
- ποτήρια ζέσεως 500 ml
- αναδευτήρας
- ογκομετρικός κύλινδρος
- σιφώνια 10 ml
- φασματοφωτόμετρο UV/VIS συνδεδεμένο με H/Y και Ρήντερ
- «Καρουσέλ» 6 θέσεων και κυβέτες βάσης 1x1 cm μιας χρήσεως για VIS (ορατό φάσμα φωτός)
- φύλτρα nylon 0,64 mm
- στατό με 12 δοκιμαστικούς σωλήνες μεσαίου μεγέθους (τουλάχιστον 10 ml)
- φυγόκεντρος

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

- 1) Τοποθετούμε στις 12 φιάλες την προκαθορισμένη ποσότητα H_2O και Methylene blue (έτσι όπως φαίνονται οι αναλογίες στα υλικά),
- 2) Αφού γεμίζουμε 1 δοκιμαστικό σωλήνα, παίρνουμε 10 ml από την κάθε φιάλη, γεμίζουμε και τοποθετούμε κυβέτες στο «καρουσέλ» (η πρώτη κυβέτα γεμίζεται με νερό απιονισμένο), για τις 6 πρώτες φιάλες κάνουμε αραίωση 5 : 100 κ γεμίζουμε 3 κυβέτες, για τις άλλες 6 φιάλες δεν κάνουμε αραίωση κ γεμίζουμε 2 κυβέτες.
- 3) Μετράμε την ABS (απορρόφηση) σε κάθε δείγμα με το φασματοφωτόμετρο UV/VIS για μήκος κύματος $\lambda = 664$ nm για το Methylene blue (βλέπε παράρτημα για τις άλλες χρωστικές) και αποθηκεύουμε τις τιμές στον H/Y,
- 4) Ρίχνουμε 0,5 gr πριονίδι σε κάθε φιάλη, και αναδεύουμε,
- 5) Μετά από 7 μέρες παίρνουμε δείγμα 10 ml από κάθε διάλυμα με σιφόνι, τα αποθηκεύουμε σε δοκιμαστικούς σωλήνες και τα βάζουμε στη φυγόκεντρο για 5 λεπτά για να απομακρύνουμε το πριονίδι,
- 6) Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 2 και 3,
- 7) Αποθηκεύουμε όλα τα αποτελέσματα στον H/Y.

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τέλος υπολογίζουμε το τυπικό σφάλμα απόκλισης $s = \sqrt{\frac{\sum(C - C_{\text{θεωρητικό}})^2}{n - p}}$ όπου

n οι μετρήσεις που κάναμε (n=10) και p οι παράμετροι (p=3, δηλ. a, b, C ∞). Για τις διάφορες τιμές C_{∞} που υποθέτουμε θα έχουμε και τις αντίστοιχες αποκλίσεις s. Για την μικρότερη τιμή του s (αυτή που πλησιάζει περισσότερο το 0) θα έχουμε και την βέλτιστη τιμή του C_{∞} , C_0 και k. Για αυτές τις τιμές υπολογίζουμε το $C_{\text{θεωρητικό}}$ και κάνουμε την γραφική παράστασή του συναρτήσει του χρόνου.

ΠΕΙΡΑΜΑ 1: Πριονίδι spruce απροκατέργαστο

Πριονίδι	0,5 gr
Methylene Blue 20 mg/L + νερό	500 ml
Προσρόφηση °C	100 °C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	133,69	113,94	84,24	42,98	34,47	17,30	12,89	9,98	6,74	4,32	2,99	2,02
168,00	111,31	83,08	54,80	25,46	14,54	4,28	3,36	2,88	1,70	0,81	0,40	0,28
Ce	111,31	83,08	54,80	25,46	14,54	4,28	3,36	2,88	1,70	0,81	0,40	0,28
q	22,39	30,87	29,45	17,52	19,93	13,02	9,52	7,09	5,04	3,51	2,58	1,74
logCe	2,0465 17	1,9194 87	1,7387 4	1,406	1,162	0,632	0,527	0,46	0,22 9	-0,09	-0,39	-0,56
logq	1,3499 86	1,4894 67	1,4690 6	1,244	1,3	1,115	0,979	0,85 1	0,70 2	0,546	0,412	0,24

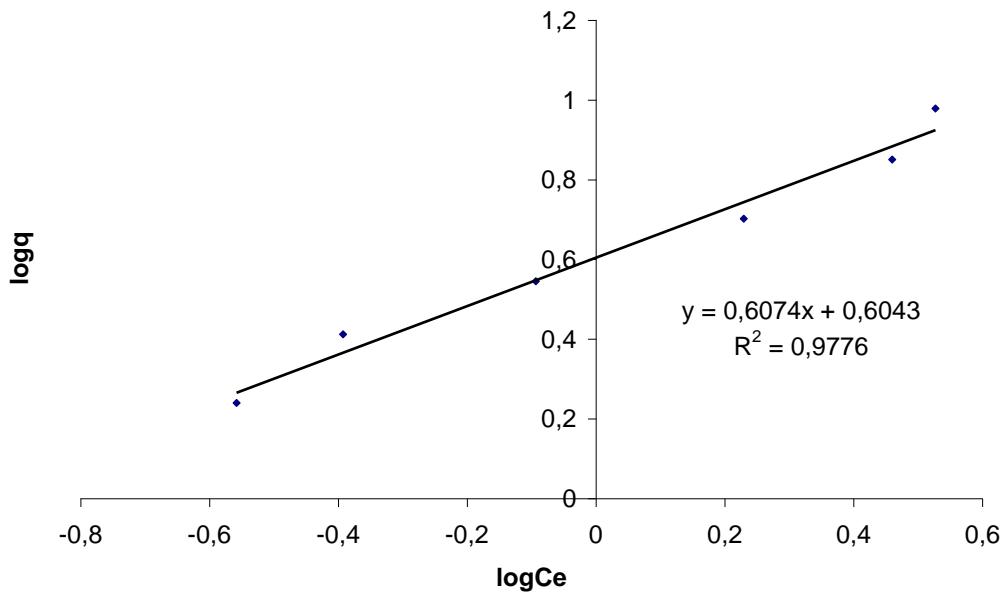
Για όλα τα διαλύματα:

Για αραιά διαλύματα:

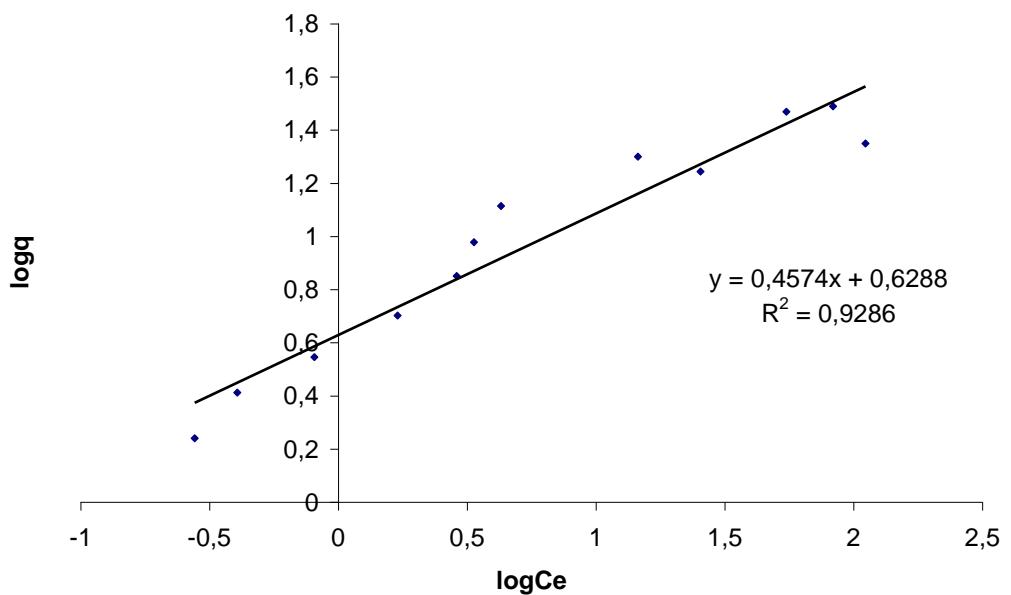
logKF	0,6043
1/n	0,6074
KF	4,0211
n	1,6463
R	0,9888
R ²	0,9776

logKF	0,628757
1/n	0,457399
KF	4,253602
n	2,186274
R	0,963642
R ²	0,928606

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



 **ΠΕΙΡΑΜΑ 2: Στάγτη ελιάς**

Πριονίδια
Methylene Blue 20 mg/L + νερό
Προστρόφηση °C

0,5 gr
500 ml
100 °C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	140,10	97,41	78,13	49,14	33,61	18,74	12,55	9,69	7,08	4,26	3,16	1,46
168,00	124,95	94,44	73,07	44,51	26,30	13,07	9,51	6,77	5,44	3,50	2,30	1,02
C_e	124,95	94,44	73,07	44,51	26,30	13,07	9,51	6,77	5,44	3,50	2,30	1,02
q	15,14	2,97	5,07	4,63	7,31	5,67	3,04	2,93	1,63	0,75	0,86	0,44
logC_e	2,0967 46	1,9751 48	1,8637 3	1,648	1,42	1,116	0,978	0,83	0,73 6	0,544	0,361	0,009
logq	1,1802 68	0,4723 25	0,7046 9	0,666	0,864	0,754	0,482	0,46 6	0,21 3	-0,12	-0,07	-0,36

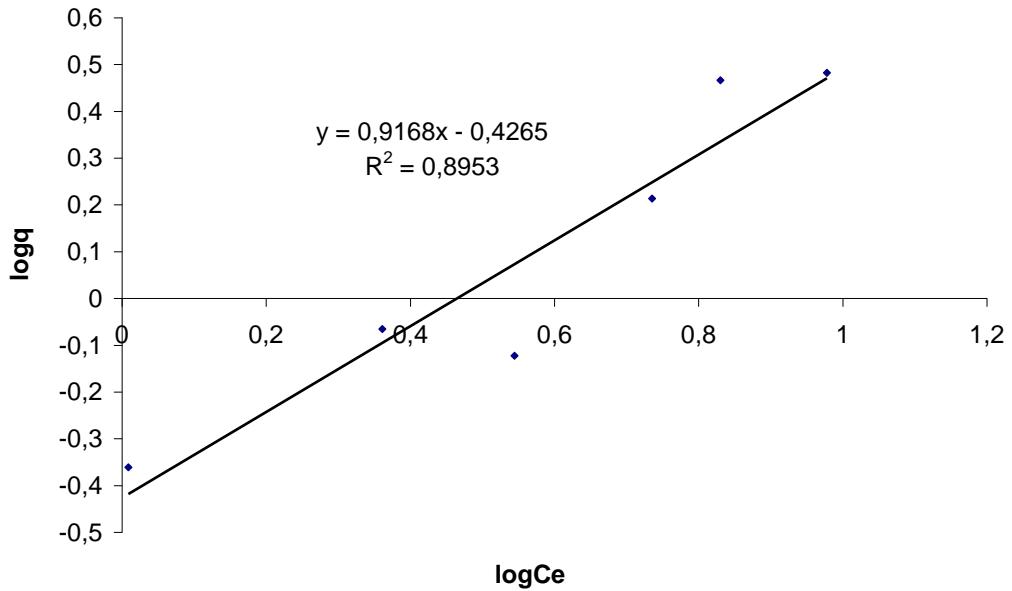
Για αραιά διαλύματα:

logKF	-0,4265
1/n	0,9168
KF	0,3746
n	1,0907
R	0,9462
R²	0,8953

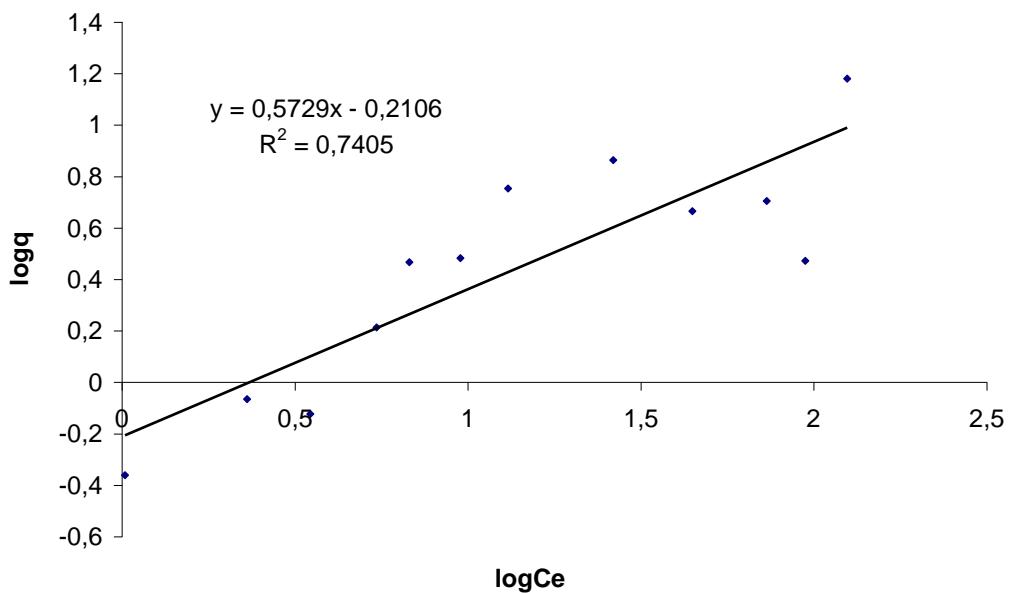
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	-0,21059
1/n	0,572908
KF	0,615757
n	1,745481
R	0,860552
R²	0,74055

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



● **ΠΕΙΡΑΜΑ 3: Στάχτη ελιάς Φ.Τ.**

Πριονίδια
Methylene Blue 20 mg/L + νερό
Προσρόφηση °C

0,5 gr
500 ml
100 °C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	139,71	105,45	81,05	49,62	34,09	15,87	12,14	9,65	7,10	4,45	3,10	1,27
168,00	132,17	79,86	70,88	34,07	21,17	8,48	9,47	6,46	4,86	2,61	1,45	0,44
C_e	132,17	79,86	70,88	34,07	21,17	8,48	9,47	6,46	4,86	2,61	1,45	0,44
q	7,54	25,60	10,17	15,56	12,92	7,40	2,67	3,19	2,24	1,84	1,64	0,83
logC_e	2,1211 37	1,9023 02	1,8505 4	1,532	1,326	0,928	0,976	0,81	0,687	0,416	0,16 3	-0,35
logq	0,8774 21	1,4081 59	1,0074 1	1,192	1,111	0,869	0,427	0,503	0,35	0,265	0,21 5	-0,08

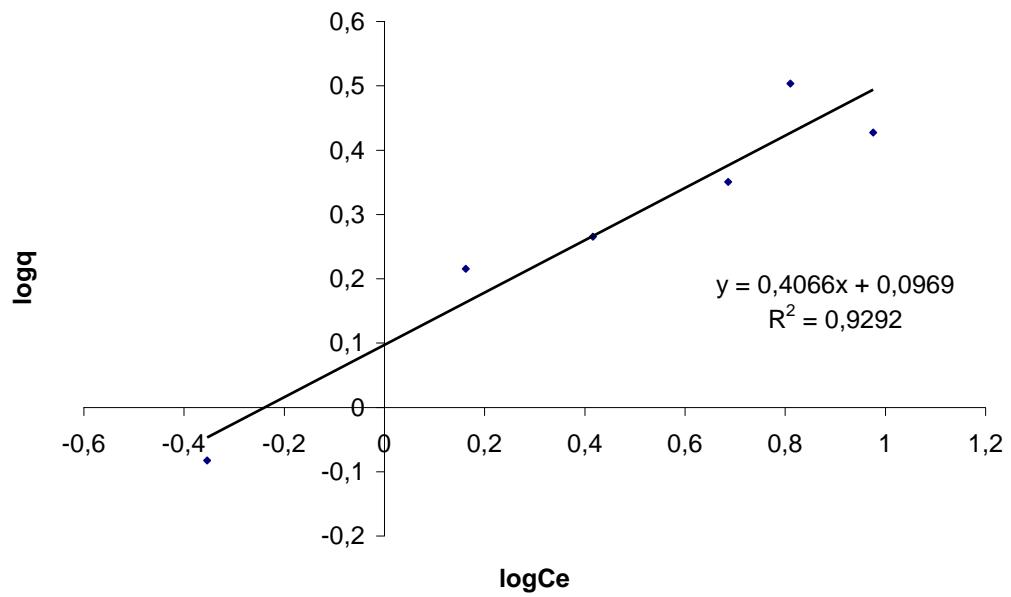
Για αραιά διαλύματα:

logKF	0,0969
1/n	0,4066
KF	1,2499
n	2,4592
R	0,9639
R²	0,9292

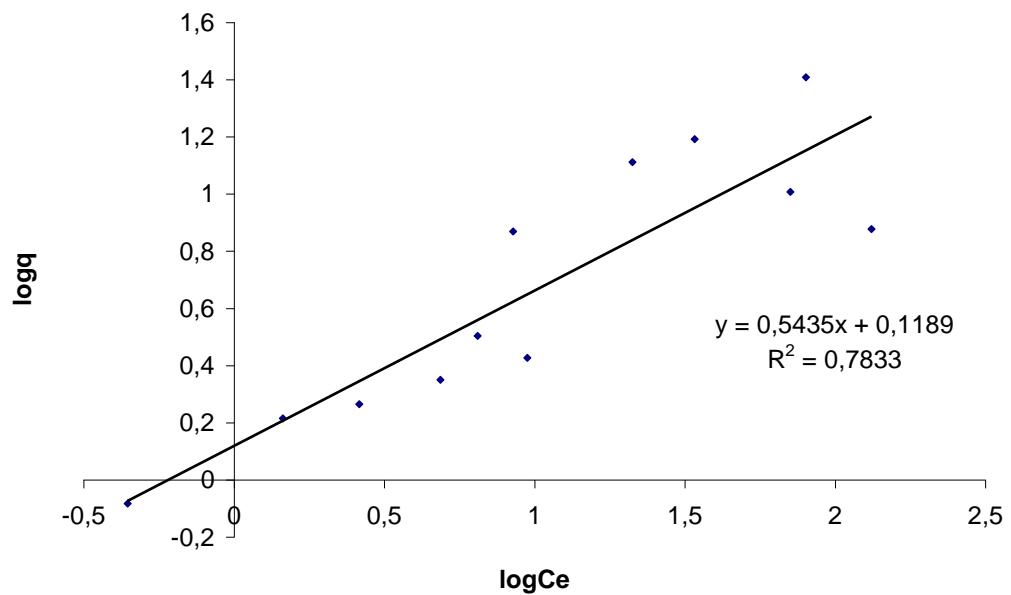
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	0,11889
1/n	0,543519
KF	1,314891
n	1,839862
R	0,885033
R²	0,783283

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



 **ΠΕΙΡΑΜΑ 4: Φύκια**

Πριονίδια
Methylene Blue 20 mg/L + νερό
Προστρόφηση °C

0,5 gr
500 ml
100 °C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	141,30	108,78	79,73	48,05	35,46	16,00	12,03	9,42	6,79	4,45	3,04	1,60
168,00	46,50	34,15	21,09	9,31	6,77	2,79	2,11	1,49	0,89	0,59	0,41	0,39
C_e	46,50	34,15	21,09	9,31	6,77	2,79	2,11	1,49	0,89	0,59	0,41	0,39
q	94,80	74,63	58,64	38,74	28,69	13,20	9,92	7,94	5,91	3,87	2,64	1,20
logC_e	1,6674 15	1,5333 5	1,3241 2	0,969	0,831	0,446	0,324	0,172	-0,05	-0,23	-0,39	-0,4
logq	1,9768 14	1,8729 2	1,7682	1,588	1,458	1,121	0,996	0,9	0,771	0,587	0,42 1	0,08

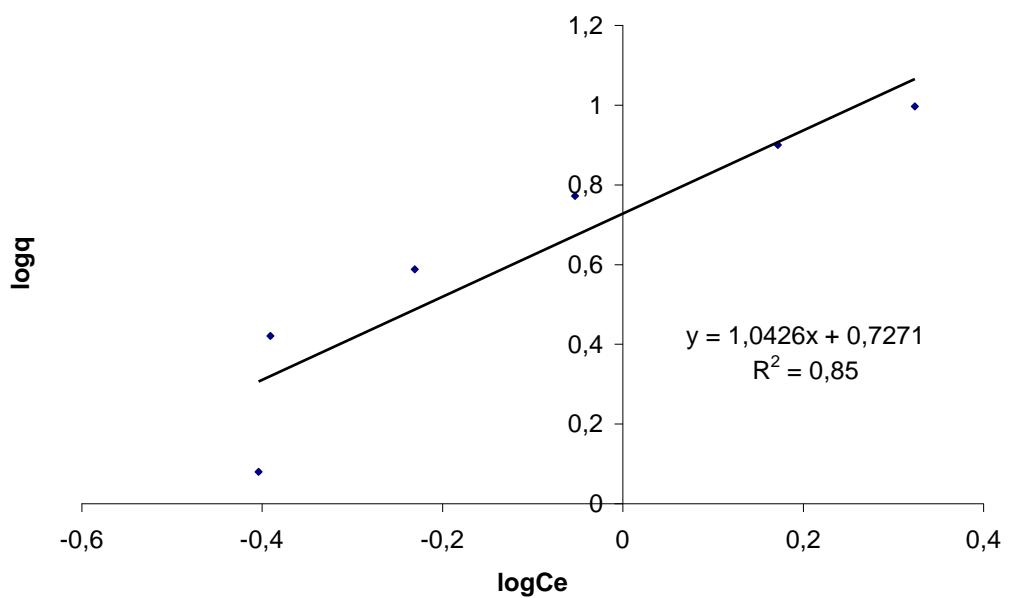
Για αραιά διαλύματα:

logKF	0,7271
1/n	1,0426
KF	5,3343
n	0,9592
R	0,9219
R²	0,8500

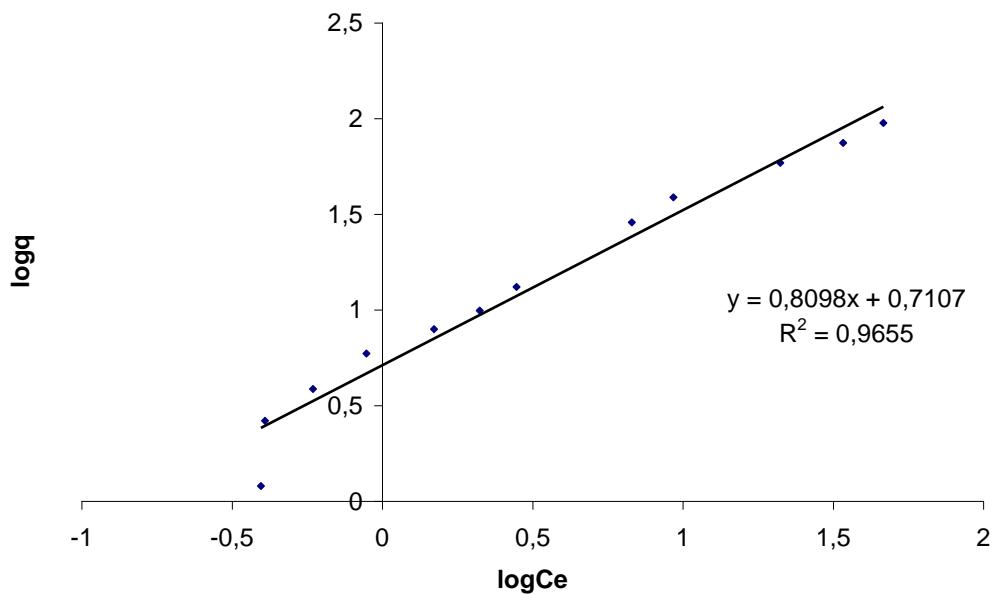
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	0,710719
1/n	0,809791
KF	5,137109
n	1,234886
R	0,982619
R²	0,96554

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



 **ΠΕΙΡΑΜΑ 5: Κουκούτσια ροδάκινο**

Πριονίδια
Methylene Blue 20 mg/L + νερό
Προστρόφηση °C

0,5 gr
500 ml
100 °C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	139,04	108,98	82,06	52,76	37,53	31,58	12,02	9,32	6,59	4,53	2,85	1,64
168,00	123,81	102,35	69,46	38,58	11,43	10,12	9,49	5,80	5,18	3,71	1,88	1,06
C_e	123,81	102,35	69,46	38,58	11,43	10,12	9,49	5,80	5,18	3,71	1,88	1,06
q	15,23	6,62	12,60	14,18	26,09	21,46	2,53	3,52	1,41	0,81	0,97	0,58
logC_e	2,0927 72	2,0100 94	1,8417 1	1,586	1,058	1,005	0,977	0,763	0,715	0,57	0,27 3	0,02 4
logq	1,1826 04	0,8210 88	1,1003 8	1,152	1,417	1,332	0,402	0,546	0,15	-0,09	-0,01	-0,23

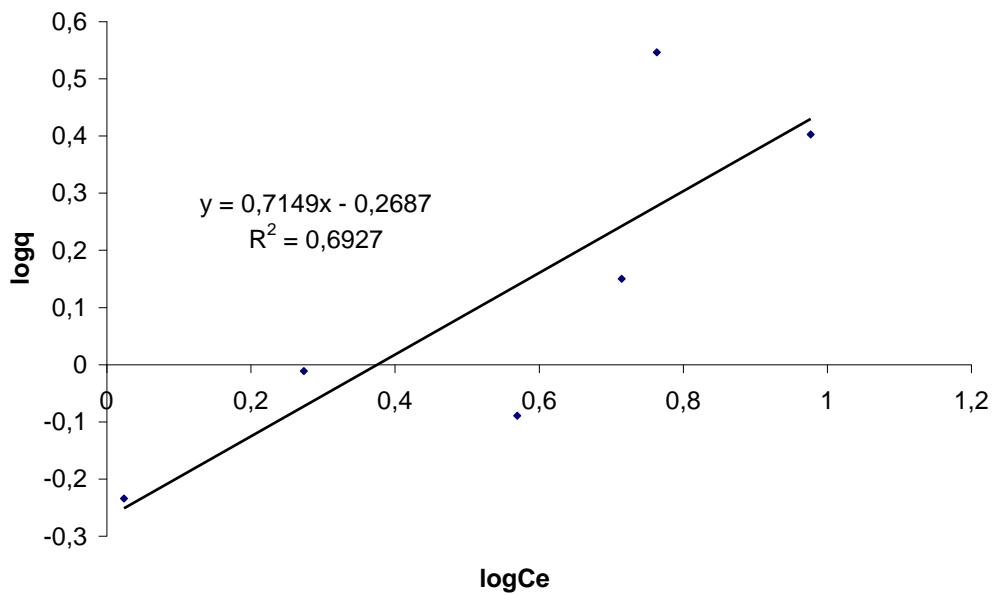
Για αραιά διαλύματα:

logKF	-0,2687
1/n	0,7149
KF	0,5387
n	1,3988
R	0,8323
R²	0,6927

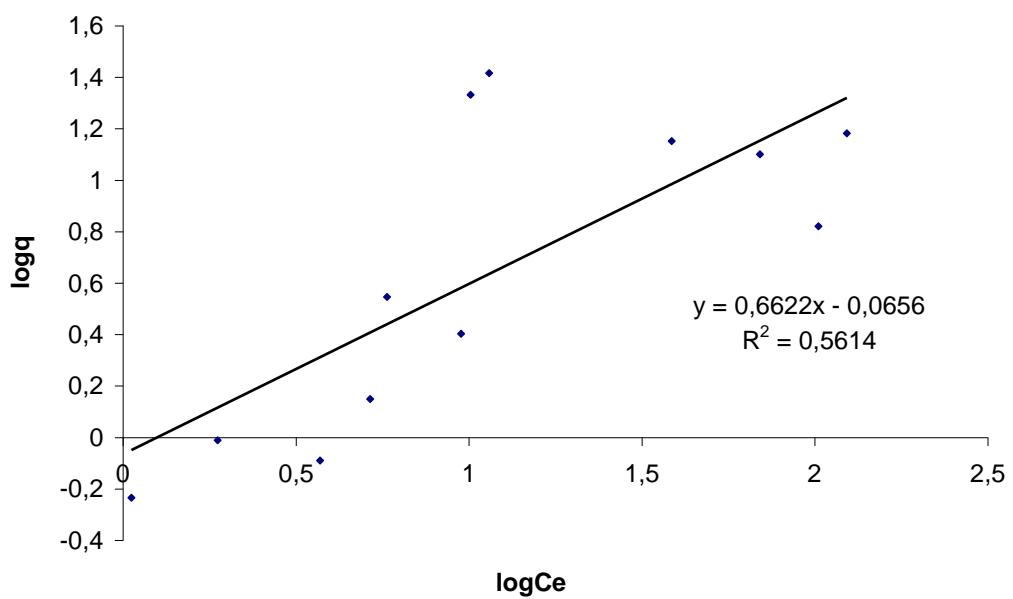
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	-0,06556
1/n	0,662242
KF	0,859879
n	1,510021
R	0,74926
R²	0,56139

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



 **ΠΕΙΡΑΜΑ 6: Φακή απροκατέργαστη**

Πριονίδια
Methylene Blue 20 mg/L + νερό
Προσρόφηση °C

0,5 gr
500 ml
100 °C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	144,05	109,44	84,03	53,55	37,02	21,71	12,80	10,20	7,63	4,69	3,39	1,80
168,00	86,42	65,80	25,38	12,06	8,59	6,88	4,69	4,54	4,08	2,64	1,77	1,13
C_e	86,42	65,80	25,38	12,06	8,59	6,88	4,69	4,54	4,08	2,64	1,77	1,13
q	57,63	43,64	58,64	41,50	28,43	14,83	8,11	5,65	3,55	2,04	1,62	0,68
logC_e	1,9366 2	1,8182 32	1,4045 3	1,081	0,934	0,838	0,671	0,657	0,61	0,422	0,24 8	0,05 2
logq	1,7606 16	1,6399 15	1,7682 2	1,618	1,454	1,171	0,909	0,752	0,551	0,311	0,20 9	-0,17

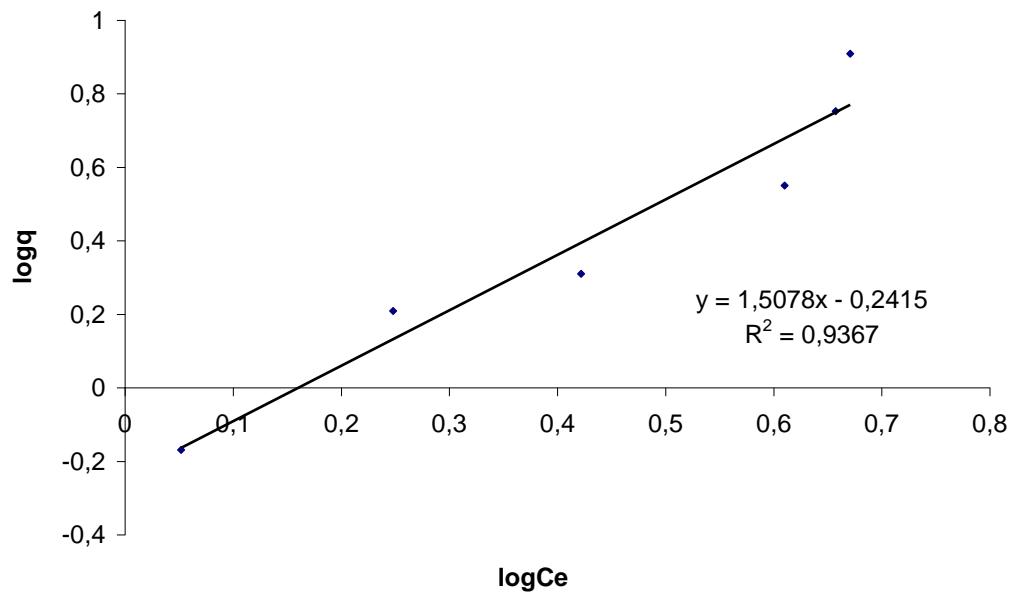
Για αραιά διαλύματα:

logKF	-0,2415
1/n	1,5078
KF	0,5734
n	0,6632
R	0,9678
R²	0,9367

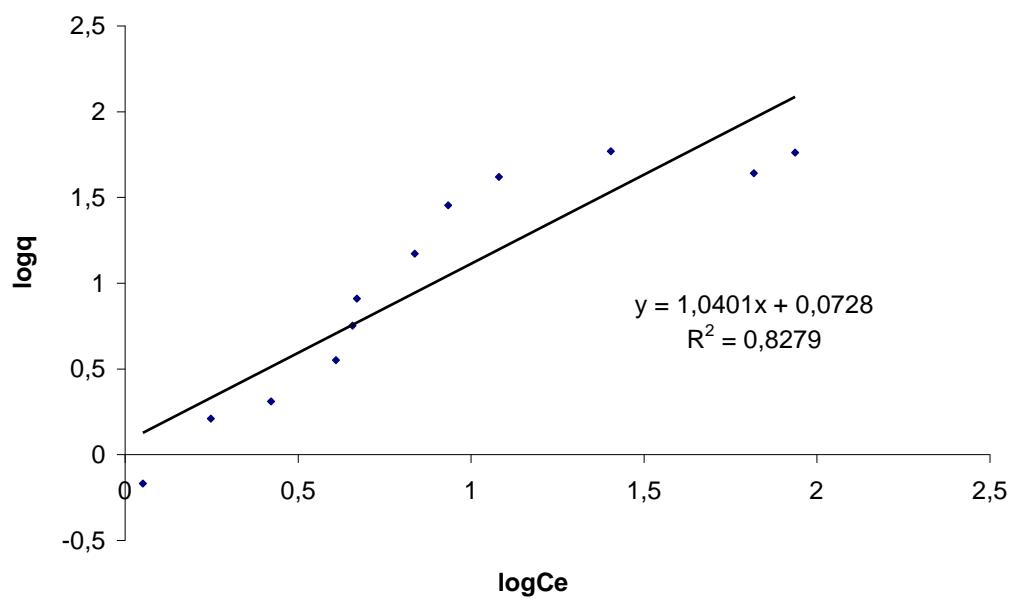
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	0,072773
1/n	1,040063
KF	1,182425
n	0,96148
R	0,909878
R²	0,827878

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



● **ΠΕΙΡΑΜΑ 7: Φακή αλεσμένη με σφαιρόμηλο για 15min**

Πριονίδια
Methylene Blue 20 mg/L + νερό
Προσρόφηση °C

0,5 gr

500 ml

100 °C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	137,68	109,52	81,88	53,58	36,56	14,59	12,79	9,89	6,98	4,39	3,25	1,58
168,00	22,41	6,72	7,18	2,96	2,59	2,84	3,63	3,00	3,63	2,08	1,38	0,70
C_e	22,41	6,72	7,18	2,96	2,59	2,84	3,63	3,00	3,63	2,08	1,38	0,70
q	115,27	102,79	74,71	50,62	33,98	11,75	9,17	6,89	3,35	2,31	1,87	0,88
logC_e	1,3504 26	0,8276 42	0,8558 2	0,472	0,413	0,453	0,559	0,477	0,56	0,317	0,13 9	-0,16
logq	2,0617 29	2,0119 67	1,8733 8	1,704	1,531	1,07	0,962	0,838	0,525	0,364	0,27 2	-0,06

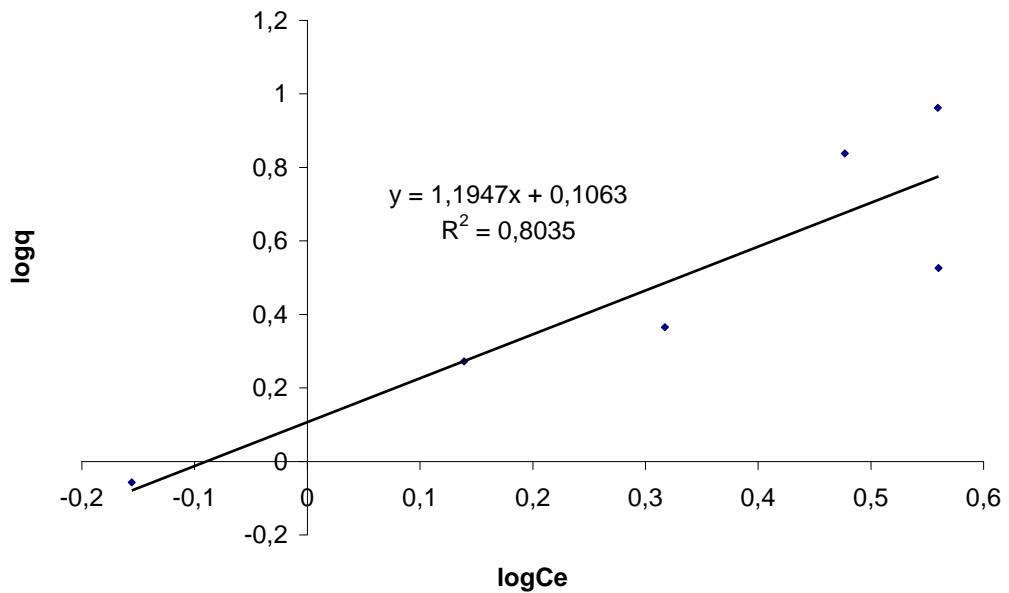
Για αραιά διαλόματα:

logKF	0,1063
1/n	1,1947
KF	1,2773
n	0,8370
R	0,8964
R²	0,8035

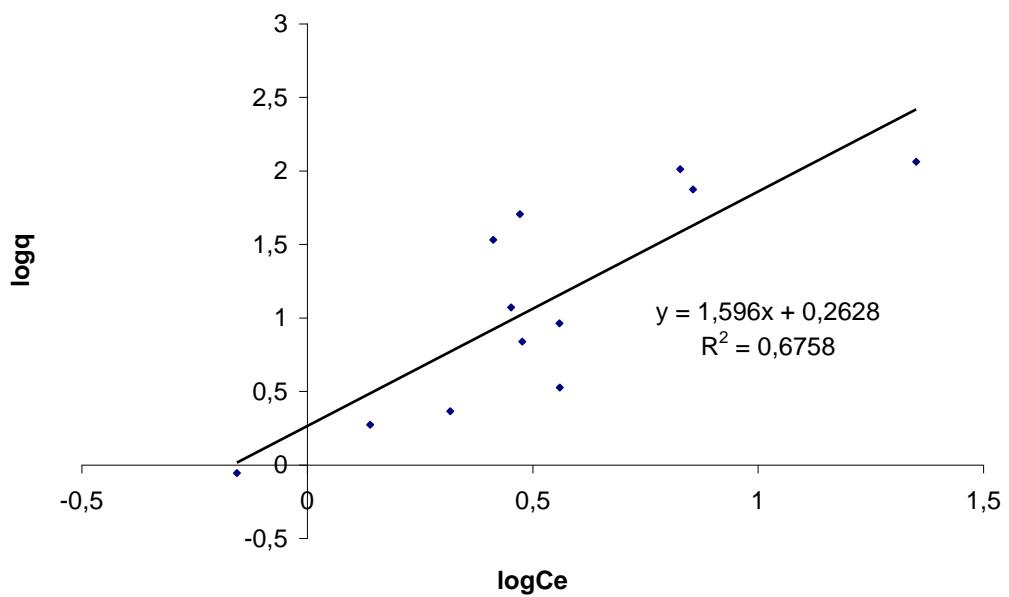
Για όλα τα διαλόματα:

logKF	0,262804
1/n	1,595953
KF	1,831487
n	0,626585
R	0,822097
R²	0,675844

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



 **ΠΕΙΡΑΜΑ 8: Φελός αλεσμένος**

Πριονίδια
Methylene Blue 20 mg/L + νερό
Προσρόφηση °C

0,5 gr
500 ml
100 °C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	137,21	109,42	86,93	53,13	36,24	18,03	12,97	10,09	7,00	4,30	3,05	1,63
168,00	121,32	81,05	48,55	30,43	18,36	5,92	1,59	1,11	1,24	0,75	0,58	0,41
C_e	121,32	81,05	48,55	30,43	18,36	5,92	1,59	1,11	1,24	0,75	0,58	0,41
q	15,90	28,36	38,37	22,70	17,88	12,11	11,38	8,98	5,76	3,54	2,47	1,22
logC_e	2,0839 24	1,9087 78	1,6862 3	1,483	1,264	0,772	0,201	0,046	0,094	-0,12	-0,23	-0,39
logq	1,2012 76	1,4527 76	1,5840 3	1,356	1,252	1,083	1,056	0,953	0,76	0,549	0,39 2	0,08 5

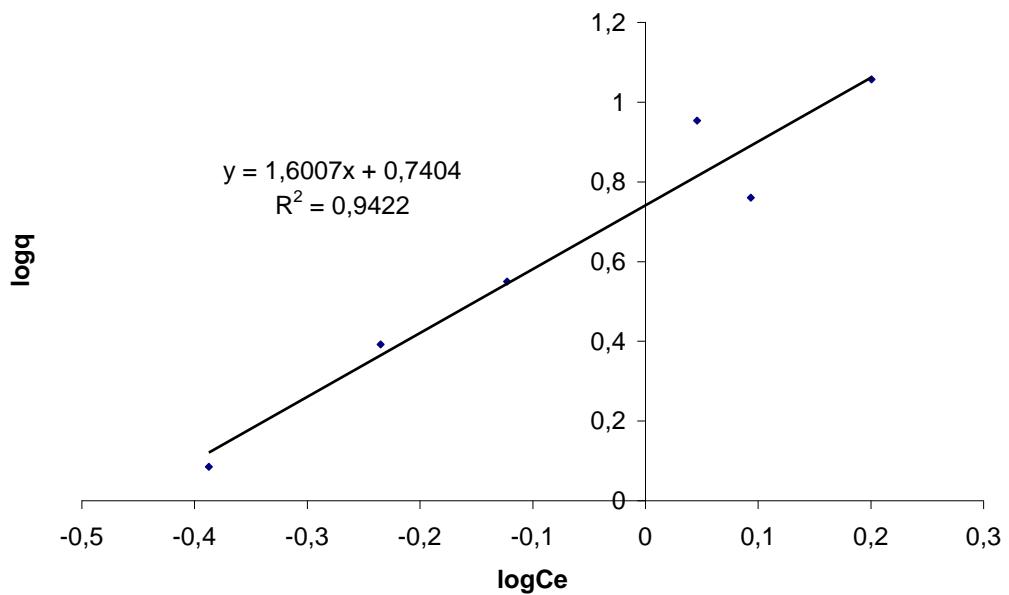
Για αραιά διαλύματα:

logKF	0,7404
1/n	1,6007
KF	5,5011
n	0,6247
R	0,9707
R²	0,9422

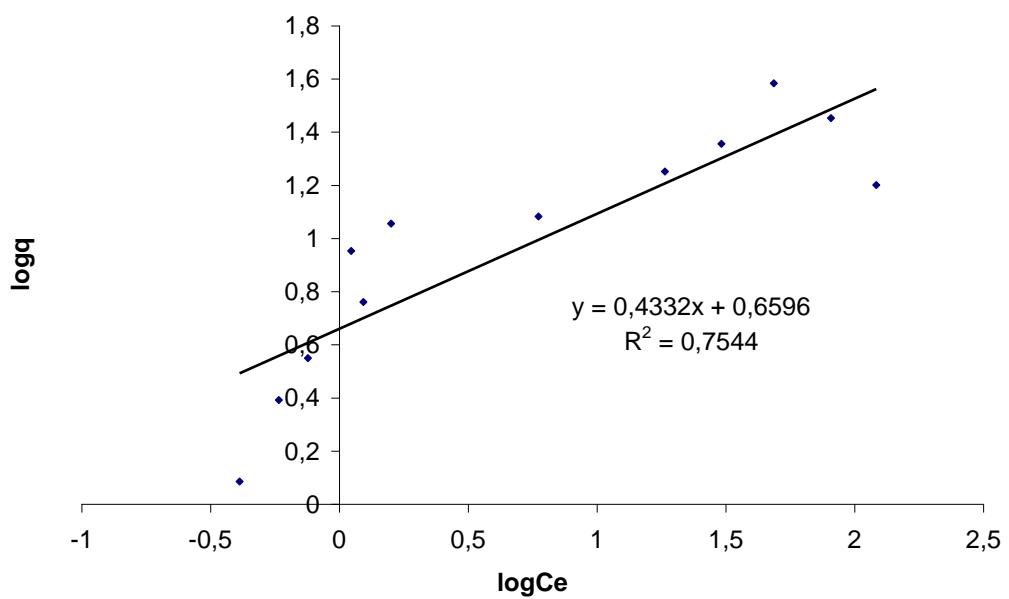
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	0,659616
1/n	0,433181
KF	4,566842
n	2,308503
R	0,868553
R²	0,754384

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:



Γράφημα όλων των διαλυμάτων:



 **ΠΕΙΡΑΜΑ 9: Αχυρο ρεβιθιού**

Πριονίδια
Methylene Blue 20 mg/L + νερό
Προστρόφηση °C

0,5 gr
500 ml
100 °C

t (h)	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	C 9	C 10	C 11	C 12
0,00	146,92	111,48	81,25	51,22	34,60	17,30	14,05	9,77	6,90	4,60	3,03	1,86
168,00	60,69	21,94	33,34	8,43	7,56	6,93	3,69	3,95	2,70	1,92	1,16	0,69
C_e	60,69	21,94	33,34	8,43	7,56	6,93	3,69	3,95	2,70	1,92	1,16	0,69
q	86,23	89,54	47,91	42,79	27,04	10,37	10,37	5,82	4,20	2,67	1,88	1,17
logC_e	1,7831 23	1,3413 03	1,5230 1	0,926	0,879	0,841	0,567	0,596	0,431	0,284	0,06 3	-0,16
logq	1,9356 44	1,9520 02	1,6804	1,631	1,432	1,016	1,016	0,765	0,623	0,427	0,27 3	0,06 7

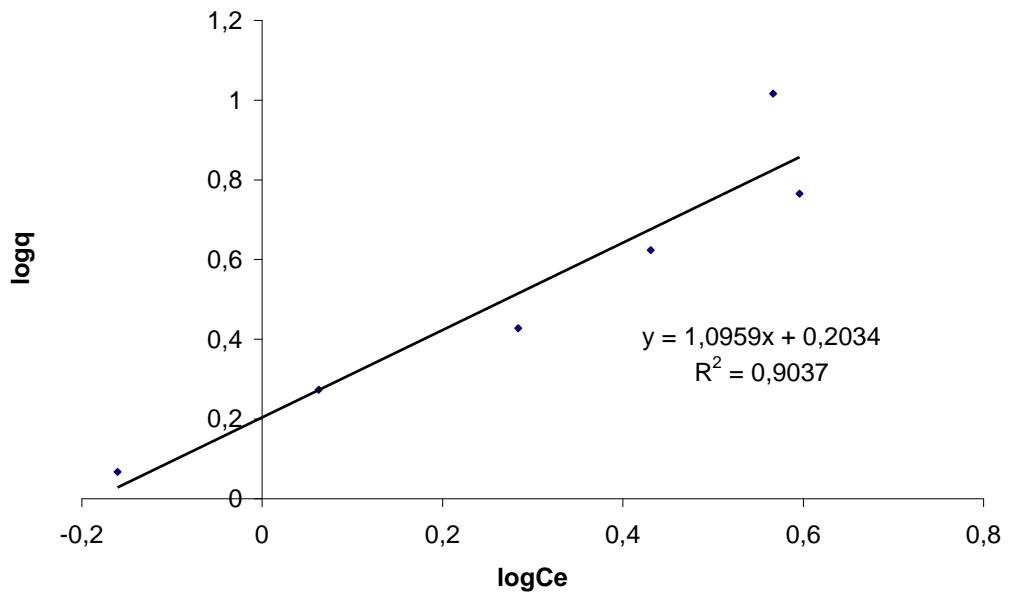
Για αραιά διαλύματα:

logKF	0,2034
1/n	1,0959
KF	1,5973
n	0,9125
R	0,9506
R²	0,9037

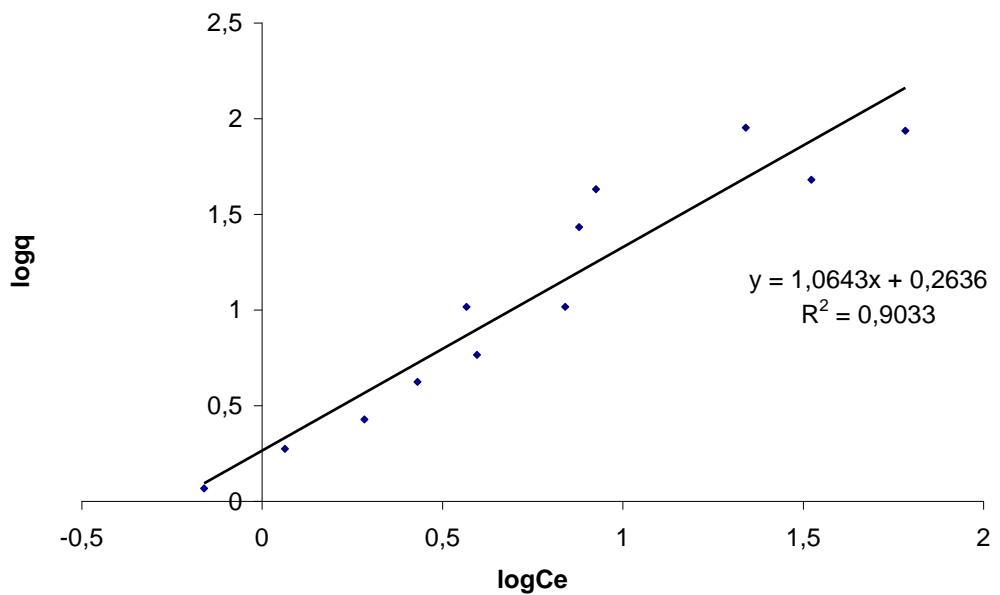
Για όλα τα διαλύματα:

logKF	0,263581
1/n	1,064261
KF	1,834769
n	0,93962
R	0,950407
R²	0,903273

Γράφημα αραιών διαλυμάτων:

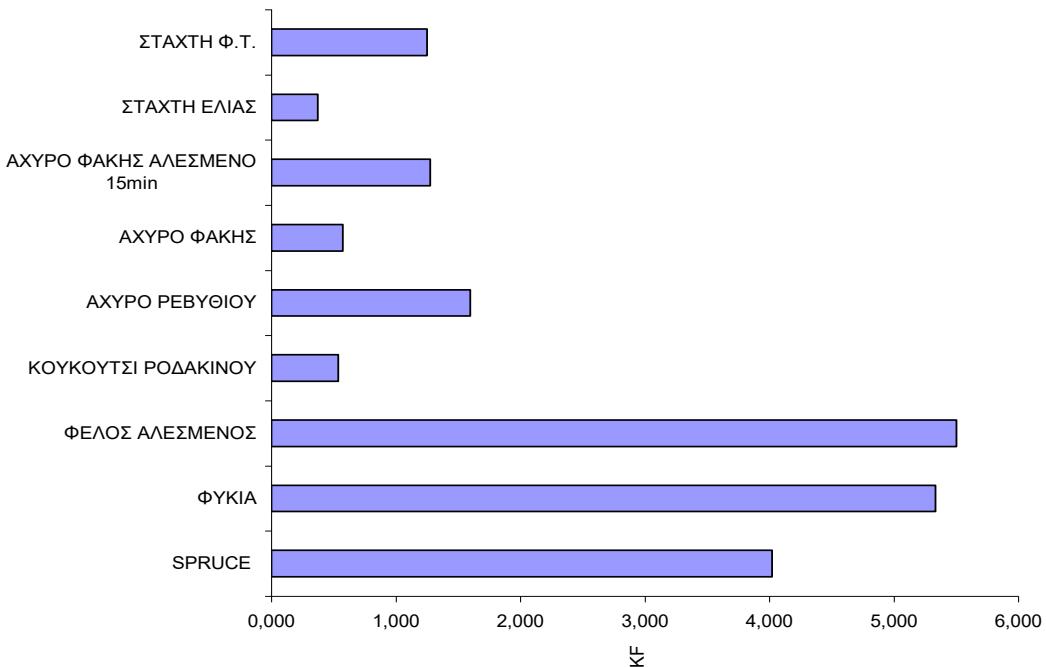


Γράφημα όλων των διαλυμάτων:

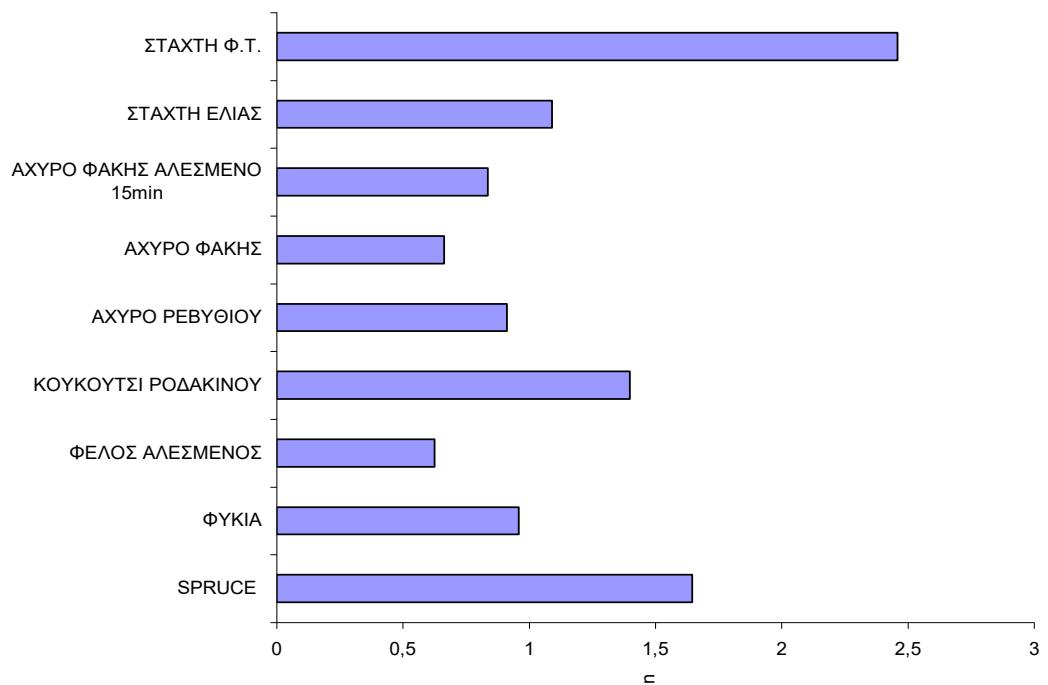


ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΡΑΙΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΓΡΑΦΗΜΑ

ΥΛΙΚΑ	SPRUC E	ΦΥΚΙΑ	ΦΕΛΟΣ ΑΛΕΣ ΜΕΝΟΣ	ΚΟΥΚΟΥΤΣΙ ΡΟΔΑΚΙΝΟ	ΑΧΥΡΟ ΡΕΒΙΘΙΟΥ	ΑΧΥΡΟ ΦΑΚΗΣ	ΑΧΥΡΟ ΦΑΚΗΣ ΑΛΕΣΜΕΝΟ	ΣΤΑΧΤΗ ΕΛΙΑΣ	ΣΤΑΧΤΗ ΕΛΙΑΣ Φ.Τ
logK _F	0,6043	0,7271	0,7404	-0,2687	0,2034	-0,2415	0,1063	-0,4265	0,0969
1/n	0,6074	1,0426	1,6007	0,7149	1,0959	1,5078	1,1947	0,9168	0,4066
K _F	4,0211	5,3343	5,5011	0,5387	1,5973	0,5734	1,2773	0,3746	1,2499
n	1,6463	0,9592	0,6247	1,3988	0,9125	0,6632	0,8370	1,0907	2,4592
R	0,9888	0,9219	0,9707	0,8323	0,9506	0,9678	0,8964	0,9462	0,9639
R ²	0,9776	0,8500	0,9422	0,6927	0,9037	0,9367	0,8035	0,8953	0,9292



Γράφημα 1: Γραφική απεικόνιση της παραμέτρου KF της ισόθερμης Freundlich συναρτήσει των προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιήσαμε.



Γράφημα 2: Γραφική απεικόνιση των n της ισόθερμης *Freundlich* συναρτήσει των προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιήσαμε

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σύμφωνα με τα διαγράμματα των πειραμάτων επιβεβαιώνεται η ισχύς της εξίσωσης του Freundlich για αραιά διαλύματα με μικρές συγκεντρώσεις.

Παράλληλα, από τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των αραιών διαλυμάτων, που παρατίθενται παραπάνω, παρατηρούμε:

- Για το γράφημα 1που αφορά τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήσαμε παρατηρούμε ότι η capacity KF έχει μεγαλύτερη τιμή για τον αλεσμένο φελό ενώ τη μικρότερη για στάχτη ελιάς.
- Επίσης, για το γράφημα 2 που αφορά τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήσαμε παρατηρούμε το n της ισόθερμης Freundlich έχει μέγιστο για στάχτη ελιάς Φ.Τ ενώ ελάχιστο έχει για δυο υλικά άχυρο φακής και φελό αλεσμένο.

Βιβλιογραφία

Abo-Elela SI, el-Dib MA. Color removal via adsorption on wood shaving. *Sci.Tot.Envir.* 1987; 66: 269.

Allen SJ, Gan Q, Matthews R, Johnson PA. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Biores.Techn.* 2003; 88: 143.

Annadurai G, Juang R-S, Lee D-J. Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 2002; B92: 263.

Batzias F.A., D.K. Sidiras, Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *J Hazard. Mater.* 114(1-3) (2004) 167.

Batzias F.A., D.K. Sidiras, Optimal design of adsorption tower equipped with a novel packed biomass bed for colouring-processes-wastewater treatment, CHISA 2004, Proc. 16th Intern. Congress of Chem. & Process Eng., 22-26 August 2004, Prague, Czech Republic.

Batzias FA, Sidiras DK. Wastewater Treatment with Gold Recovery through Adsorption by Activated Carbon. *Water Pollution IV: Modelling, Measuring and Prediction*, Ed. Brebbia C.A., Series: Progress in Water Resources, WIT Press, Southampton, 2001; 3: 533.

Bohart GS, Adams EQ. Adsorption in columns. *J.Chem.Soc.* 1920; 42.

Carrillo F, Lis MJ, Valdeperas J. Sorption isotherms and behaviour of direct dyes on lyocel fibres. *Dyes & Pigments.* 2002; 53: 129.

Chubar A, Carvalho JR, Correia MJN. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2004; 238: 51.

Chun L, Hongzhang C, Zuohu L. Adsorption of Cr(VI) by Fe-modified steam exploded wheat straw. *Proc.Biochem.* 2003, in press.

Clark RM. Modeling TOC removal by GAC: The general logistic function. *J. Am.Wat.Works Assoc.* 1987; 79 (1): 33.

Crank G. The mathematics of diffusion. London, New York: Clarendon Press, 1993.

El-Shobaky GA, Youssef AM. Chemical activation of charcoals. *Surface Techn.* 1978; 7(3): 209.

Garg VK, Gupta R, Yadav A-B, Kumar R. Dye removal from aqueous solutions by adsorption on treated sawdust. *Biores.Techn.* 2003; 89: 121.

Hutchins RA. New method simplifies design of activated-carbon systems. *Chem. Eng.* 1973; 80 (19): 133.

Ibrahim NA, Hashem A, Abou-Shosha MH. Amination of wood sawdust for removing anionic dyes from aqueous solutions. *Polym.-Plast.Techol.&Eng.* 1997; 36(6): 963.

Jawaid MNA, Weber TW. Effect of mineral salts on adsorption and regeneration of activated carbon. *Carbon.* 1979; 17(2): 97.

Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. *Dyes & Pigments.* 2001; 51: 25.

Low KS, Lee CK, Ng AY. Column study on the sorption of Cr(IV) using quaternized rice hull. *Biores.Techn.* 1999; 68: 205.

McKay G, Duri BA. Simplified model for the equilibrium adsorption of dyes from mixtures using activated carbon. *Chem. Eng.&Proc.* 1987; 22(3): 145.

Meshko V, Markovska L, Mincheva M, Rondrigues AE. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Wat. Res.* 2001; 35 (14): 3357.

Mohan SV, Rao NC, Karthikeyan J. Adsorption removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. *J. Hazard. Mater.* 2002; B90: 189.

Namasivayam C, Kumar MD, Begum RA. 'Waste' coir pith – a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biom.Bioenerg.* 2001; 21: 477.

Namasivayam C, Radhika R, Suba S. Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Management.* 2001; 21: 381.

Nassar MM, Magdy YH. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chem. Eng. J.* 1997; 66: 223.

Nassar MM. Intra-particle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch. *Wat.Sci. & Techn.* 1999 ; 40(7): 133.

Nigam P, Armour G, Banat IM, Singh D, Marchant R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Biores.Techn.* 2000; 72: 219.

Oulman CS. Logistic curve as a model for carbon bed design. *J.Am.Wat. Works Assoc.* 1980; 72(1): 50.

Poots VJP, McKay G, Healy JJ. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. *J. Wat. Poll. Contr. Fed.* 1978; 50 (5): 926.

Rajeshwarisivaraj, Sivakumar S, Senthilkumar P, Subburam V. Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. *Biores.Techn.* 2001; 80: 233.

Robinson, T, Chandran, B, Naidu G-S, Nigam, P. Studies on the removal of dyes from a synthetic textile effluent using barley husk in static-bath and in a continuous flow, packed-bed, reactor. *Biores.Techn.* 2002; 85: 43.

Robinson, T, Chandran, B, Nigam, P. Removal of dyes from a synthetic textile effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Res.* 2002; 36: 2824. Robinson, T, Chandran, B. Nigam, P. The effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Biores.Techn.*, 2002; 85: 119.

Saeman JF, Bubl JF, Harris EE., Quantitative saccharification of wood and cellulose. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1945; 17: 35.

Segal L, Greely JJ, Martin AE, Conrad CM. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Res. J.* 1959 ; 29: 786.

Shukla A, Zhang Y-H, Dubey P, Margrave JL. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *J. Hazard. Mater.* 2002; B95: 137.

Somogyi M. Notes on Sugar Determination. *J. Biol. Chem.* 1952; 195: 19.

Tappi Standards. Atlanta, Tappi Tests Methods, 1997.

Trivedi HC, Patel VM, Patel RD. Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate. *Eur. Polym. J.* 1973 ; 9 : 525.

Tsai WT, Chang CY, Lin MC, Chien SF, Sun HF, Hsieh MF. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. *Chemosphere.* 2001; 45: 51.

Van Vliet BM, Weber WJ. Comparative performance of synthetic adsorbents and activated carbon for specific compound removal from wastewaters. *J. Water Poll. Contr. Fed.* 1981; 53 (11): 1585.

Walker GM, Weatherley LR. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. *Chem. Eng. J.* 2001; 83: 201.

Walker GM, Weatherley LR. COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies. *Chem. Eng. J.* 2001; 84: 125.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟΥ



Αν I_0 και I_1 οι εντάσεις της προσπίπτουσας σε ένα διάλυμα και της εξερχόμενης από αυτό ακτινοβολίας, αντίστοιχα, τότε ο λόγος I_0/I_1 δίνεται από τη σχέση:

$$-\log \frac{I_1}{I_0} = \varepsilon * c * l$$

(Νόμος Beer-Lambert)

όπου ο αριστερός όρος της ισότητας λέγεται απορρόφηση A (παλαιότερα οπτική πυκνότητα),

ε = μοριακός συντελεστής απορρόφησης (παλαιότερα συντελεστής απόσβεσης), εξαρτώμενος από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($1/M \cdot cm$)

c = συγκέντρωση του διαλύματος (M)

l = μήκος διαδρομής που ακολουθεί η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα (cm).

Το φασματοφωτόμετρο είναι ένα όργανο που μετρά τη διαπερατότητα $T = I_1/I_0$ και τη δίνει ως κλάσμα ή ποσοστό στην περιοχή 0-1 ή 0-100%, αντίστοιχα. Σε ιδιαίτερη κλίμακα ανάγνωσης δίνει κατευθείαν την απορρόφηση

$$A = -\log \frac{I_1}{I_o}$$

Αν μετρήσουμε την απορρόφηση η διαλυμάτων διαφορετικής (γνωστής) συγκέντρωσης C_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) σε διαλυμένη ουσία τότε είναι δυνατό να απεικονίσουμε τα ζεύγη C_i, A_i ως σημεία σε χαρτί millimetre και να χαράξουμε την πλησιέστερη προς αυτά ευθεία που διέρχεται και από την αρχή των αξόνων, αφού η έκφραση

$$A = b * C, \quad b = \varepsilon * l \quad (1)$$

είναι απλή αναλογική σχέση χωρίς σταθερό όρο. Είναι αυτονόητο ότι, για να χρησιμοποιηθεί αυτή η σχέση, πρέπει να χρησιμοποιούνται κυψελίδες ίσου πάχους ώστε το μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας να μένει σταθερό. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, η ευθεία δεν χαράσσεται ελεύθερα με το χέρι, αλλά υπολογίζεται η κλίση b με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης, η οποία εξάγεται με γραμμική παλινδρόμηση με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (βλ. παράρτημα):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n C_i A_i}{\sum_{i=1}^n C_i^2} \quad (2)$$

Στη συνέχεια δίνεται διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης C_χ της ίδιας διαλυμένης ουσίας, του οποίου μετρείται η απορρόφηση A_χ . Με τη βοήθεια της (1) υπολογίζεται η τιμή της άγνωστης συγκέντρωσης C_χ , αφού η τιμή της παραμέτρου b έχει εκτιμηθεί προηγούμενα από τη σχέση (2).

Όταν είναι γνωστή η περιοχή στην οποία λαμβάνει τιμές η C_χ , τότε μετρούμε την απορρόφηση A_i διαλυμάτων συγκέντρωσης C_i , $i = 1, 2, 3, \dots, n$ που καλύπτουν την περιοχή αυτή και απεικονίζουμε τις μετρήσεις αυτές σε χαρτί millimetre ή με τη βοήθεια H/Y ως διαγράμματα διασποράς των μετρήσεων (scatter diagram). Αν οι μετρήσεις φαίνεται ότι ακολουθούν μη γραμμική πορεία, τότε η άγνωστη συγκέντρωση C_χ προσδιορίζεται με μέτρηση της απορρόφησης A_χ και παρεμβολή Lagrange, η οποία επιτυγχάνεται με το αντίστοιχο πρόγραμμα H/Y. Αν οι μετρήσεις φαίνεται ότι ακολουθούν γραμμική πορεία, τότε χρησιμοποιείται το γραμμικό υπόδειγμα με σταθερό όρο

$$A = a + bC,$$

του οποίου οι τιμές των παραμέτρων a , b εκτιμώνται με γραμμική παλινδρόμηση με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (βλ. παράρτημα):

$$a = \frac{(\sum A_i)(\sum C_i^2) - (\sum C_i)(\sum C_i A_i)}{n \sum C_i^2 - (\sum C_i)^2}$$

$$b = \frac{n \sum C_i A_i - (\sum C_i)(\sum A_i)}{n \sum C_i^2 - (\sum C_i)^2}$$

Αφού εκτιμηθούν οι τιμές των a , b , τίθενται στη σχέση $A = a + bC$ και υπολογίζεται η άγνωστη συγκέντρωση C_χ του διαλύματος του οποίου μετράται η απορρόφηση A_χ . Η εκτίμηση του σφάλματος S_{C_χ} , που διαπράττεται με τον υπολογισμό αυτό, είναι εξαιρετικά πολύπλοκη, επειδή μετρούμε την εξαρτημένη μεταβλητή και υπολογίζουμε την ανεξάρτητη, δηλαδή ακολουθούμε πορεία αντίστροφη αυτής που υποδεικνύει η τυποποιημένη

στατιστική ανάλυση. Στην περίπτωση αυτή, οι περισσότεροι αναλυτές χρησιμοποιούν τη σχέση:

$$S_{C_x} = \frac{S_{A/C}}{b} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(A_x - \bar{A})^2}{b^2 \sum (C_i - \bar{C})^2} \right]^{1/2}$$

όπου

η ο αριθμός των μετρήσεων απορρόφησης ή διαλυμάτων διαφορετικής γνωστής

συγκέντρωσης (μια μέτρηση για κάθε διάλυμα)

Α η μέση τιμή των η μετρήσεων απορρόφησης

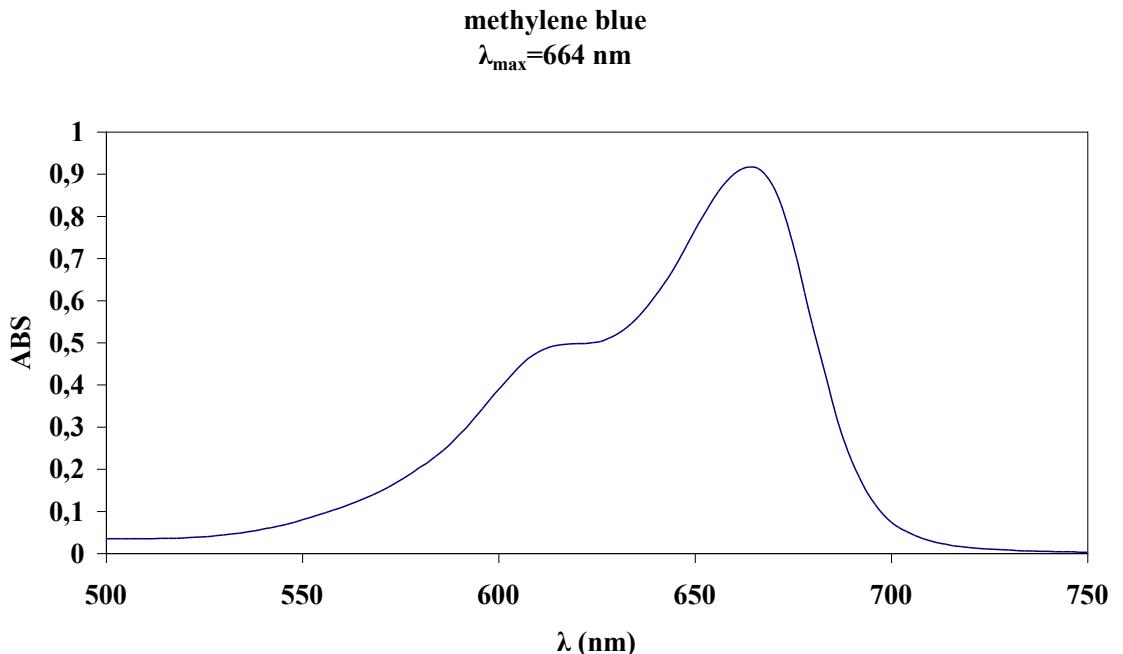
η ο αριθμός των μετρήσεων η δειγμάτων του ίδιου άγνωστου διαλύματος (μια μέτρηση για κάθε δείγμα)

A_x η μέση τιμή των η μετρήσεων απορρόφησης

$S_{A/C}$ το σφάλμα της εκτίμησης της εξαρτημένης μεταβλητής πάνω στην ανεξάρτητη, το οποίο δίνεται από την έκφραση:

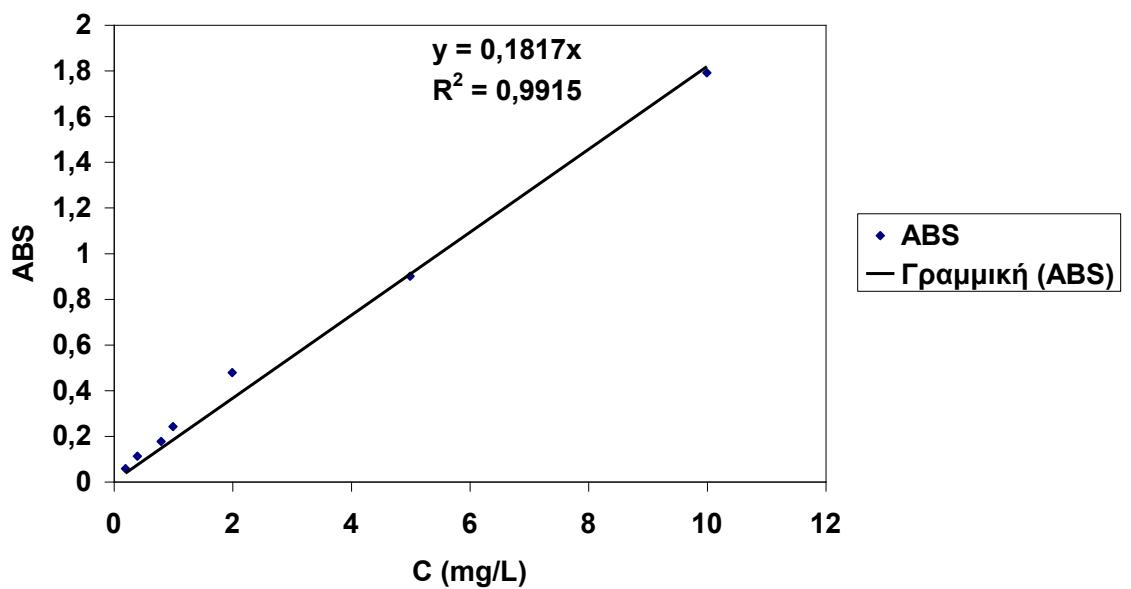
$$S_{A/C} = \left[\frac{\sum (A_i - \hat{A}_i)^2}{n - 2} \right]^{1/2}$$

$$\hat{A}_i = \alpha + bC_i, i = 1, 2, \dots, n$$



Εικόνα 1: Methylene Blue

Καμπύλη Αναφοράς methylene blue



Εικόνα 2: Methylene Blue

ΣΤΗΛΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Τα πειράματα στις στήλες προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε στήλη διαμέτρου 15 X 2.5 cm. Το ύψος της στήλης ήταν 15cm. Το ποσό του προσροφητικού υλικού ήταν περίπου 20g. Η παροχή ήταν ρυθμισμένη από 10 20και 40 mL min⁻¹ χρησιμοποιόταν αντλία HPLC pump, LaPrep P110 - VWR - VWR International. Η διεξαγωγή των πειραμάτων στις στήλες προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος δηλαδή 23-25 °C.

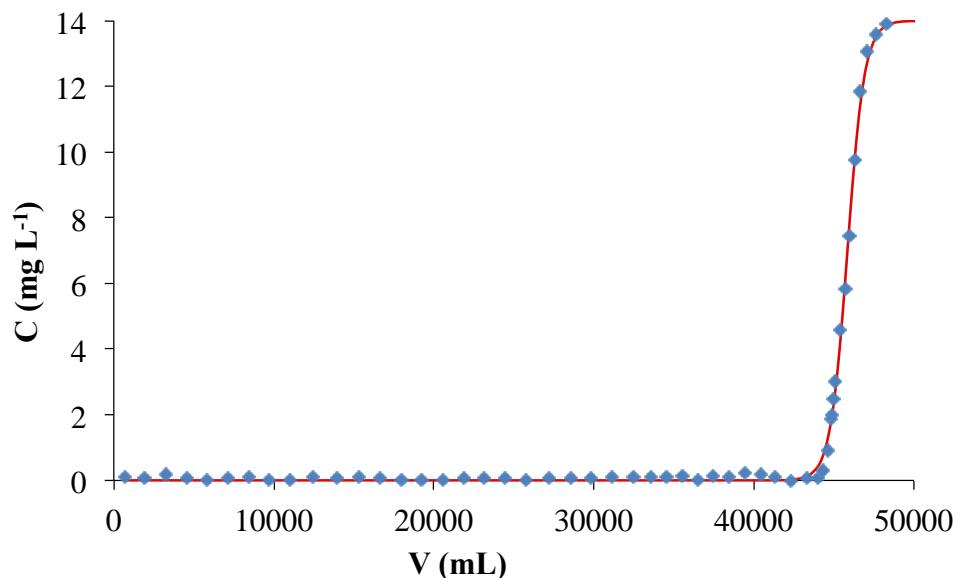
Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος για MB ήταν 14 και 190 mg L⁻¹ και το pH ίσο με 8.

Αντίστοιχα Η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος για Cr(VI) ήταν περίπου 75 mg L⁻¹ και το pH του διαλύματος ήταν ίσο με 2.

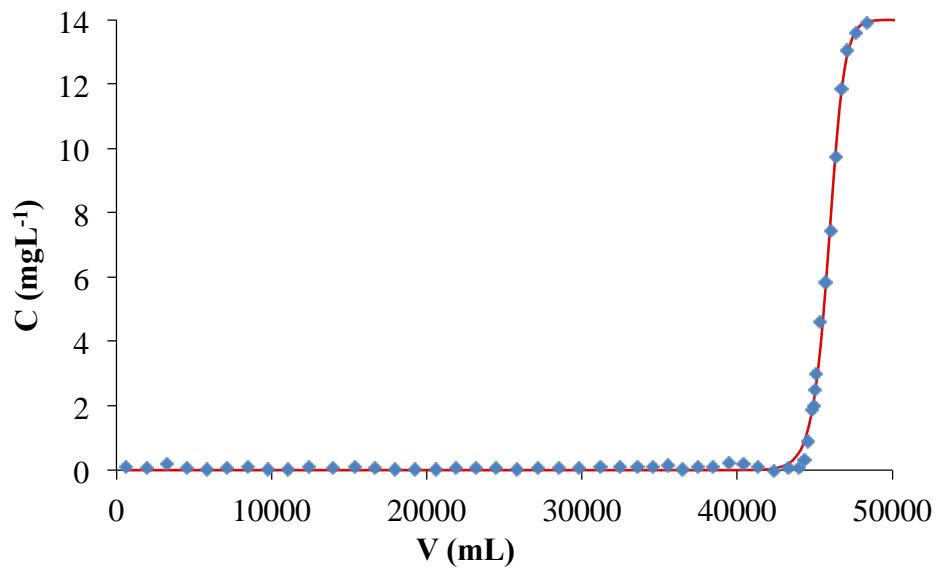
Για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του Cr(VI) αλλά και του MB στην εκροή, τα δείγματα εκροής εκλαμβάνονταν ανά 100 mL.

Τα κύρια μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποίησα για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων από τα πειράματα στις στήλες ήταν κυρίως το μοντέλο του Bohart- Adams που είναι και το πιο σύνηθες σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το μοντέλο του Clark και το μοντέλο Modified Dose Response που είναι σχετικά πρόσφατο και παρατηρήθηκε ότι τα αποτελέσματα των πειραμάτων στις στήλες για το εξασθενής χρώμιο προσαρμόζονται πολύ καλά σε αυτό το μοντέλο. Όλα τα μοντέλα που προανέφερα παρουσιάζονται στην μη γραμμική τους μορφή για τα αποτελέσματα των πειραμάτων σε στήλες.

Αναλυτικά παραθέτω σχήματα τόσο για την χρωστική Methylene Blue όσο και για το εξασθενές χρώμιο για τα απροκατέργαστα υλικά πριονίδι πεύκου και πριονίδι ερυθρελάτης καθώς επίσης για τα προκατεργασμένα υλικά αντίστοιχα.

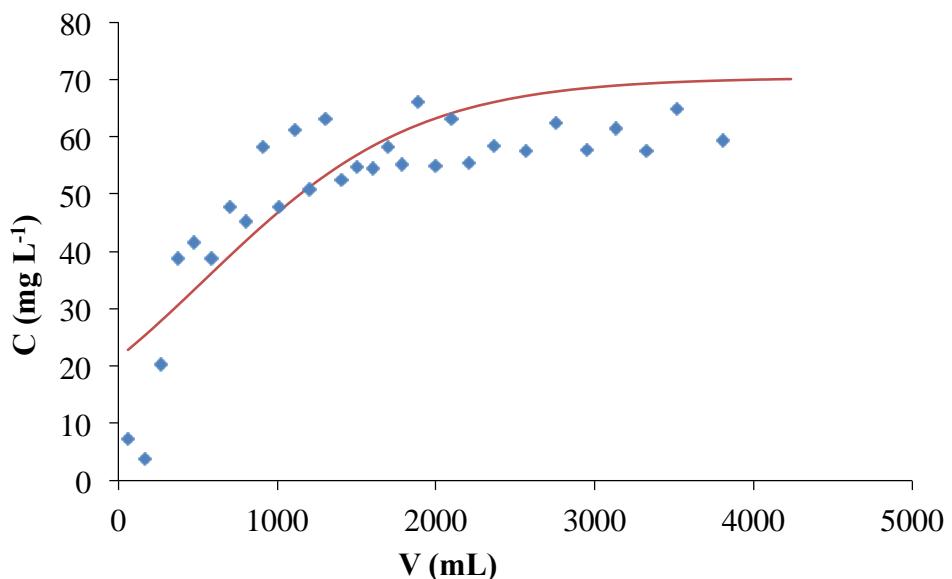


Σχήμα 6.78: Καμπύλες του Methylene Blue για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm², $Q=10$ mL min⁻¹, $m=22$ g, $C_i=14$ mg L⁻¹, pH=8)

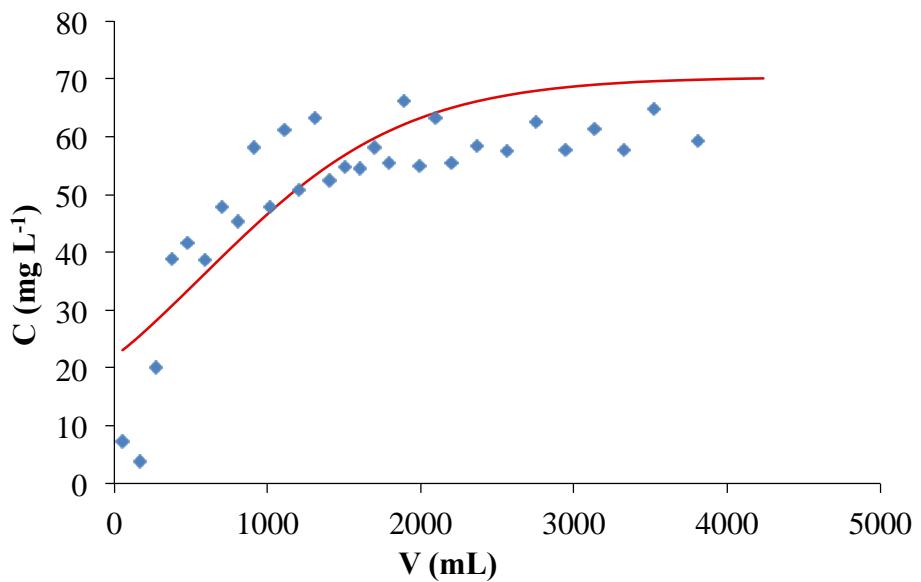


Σχήμα 6.79: Καμπύλες του Methylene Blue για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V (mL) σύμφωνα με το μοντέλο *Clark* για απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm², $Q=10$ mL min⁻¹, $m=22$ g, $C_i=14$ mg L⁻¹, pH=8)

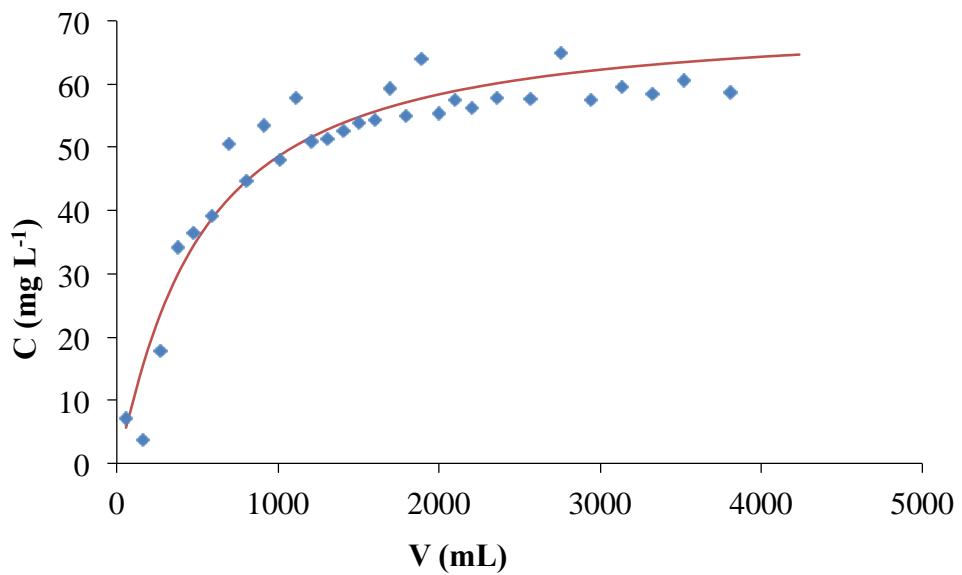
Στα σχήματα 6.78 και 6.79 παρουσιάζονται οι θεωρητικές καμπύλες του MB για απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου. Τα πειράματα έγιναν με παροχή ίση με 10 mL min^{-1} , η μάζα του υλικού ήταν 22g και η συγκέντρωση της χρωστικός MB είναι ίση με 14mg L^{-1} . Στο πρώτο σχήμα παρουσιάζεται το μοντέλο του Bohart-Adams και στο δεύτερο σχήμα το μοντέλο του Clark. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου Bohart-Adams έχουμε $N=8722 \text{ mg L}^{-1}$, $K=0,00134 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ και $SEE=0,194$ ενώ σύμφωνα με το μοντέλο του Clark έχουμε $N=8781 \text{ mg L}^{-1}$, $K=0,00159 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ και $SEE=0,201$. Παρατηρώντας τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι το μοντέλο Bohart-Adams προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά μας δεδομένα από ότι το μοντέλο του Clark για την χρωστική Methylene Blue.



Σχήμα 6.80: Καμπύλες του Cr(VI) για $C(\text{mg L}^{-1})$ συναρτήσει του $V(\text{mL})$ σύμφωνα με το μοντέλο Bohart-Adams για απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15 \text{ cm}$, $E=4.9 \text{ cm}^2$, $Q=10 \text{ mL min}^{-1}$, $m=24 \text{ g}$, $C_i=70 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=2$)

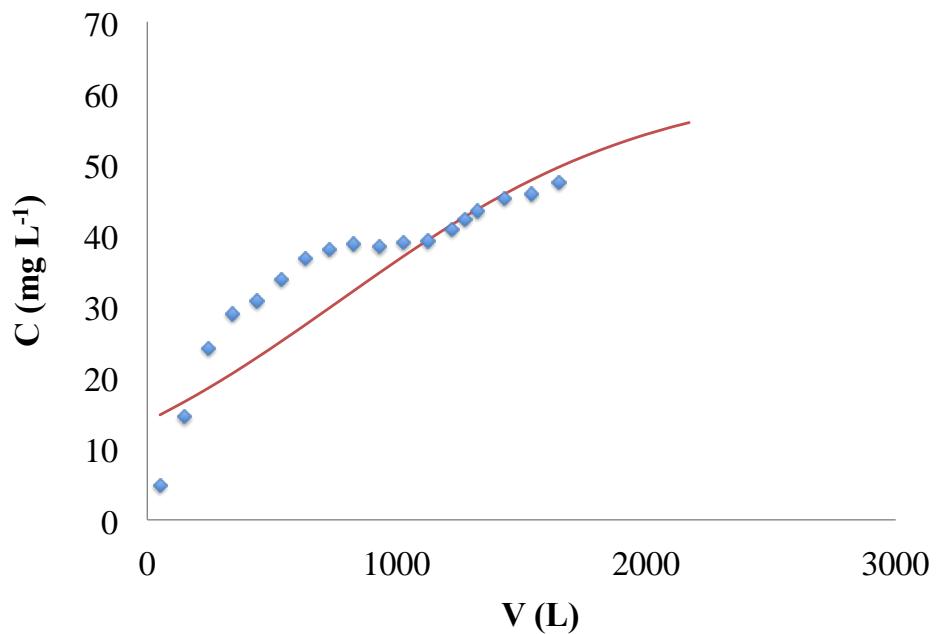


Σχήμα 6.81: Καμπύλες του Cr(VI) για $C(\text{mg L}^{-1})$ συναρτήσει του $V(\text{mL})$ σύμφωνα με το μοντέλο *Clark* για απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15 \text{ cm}$, $E=4.9 \text{ cm}^2$, $Q=10 \text{ mL min}^{-1}$, $m=24 \text{ g}$, $C_i=70 \text{ mg L}^{-1}$, pH=2)

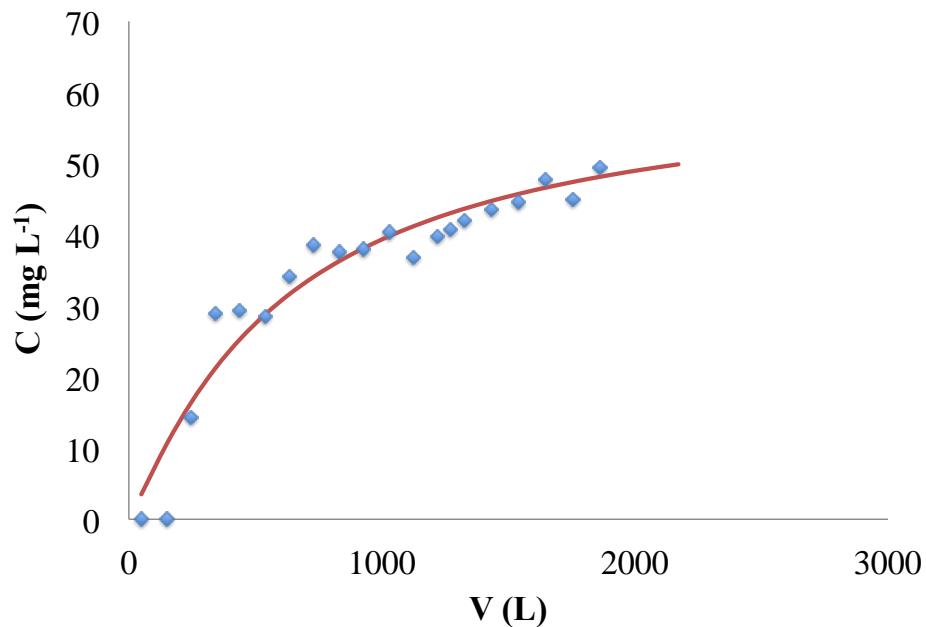


Σχήμα 6.82: Καμπύλες του Cr(VI) για $C(\text{mg L}^{-1})$ συναρτήσει του $V(\text{mL})$ σύμφωνα με το μοντέλο *Modified Dose-Response* για απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15 \text{ cm}$, $E=4.9 \text{ cm}^2$, $Q=10 \text{ mL min}^{-1}$, $m=24 \text{ g}$, $C_i=70 \text{ mg L}^{-1}$, pH=2)

Στα Σχήματα 6.80, 6.81 και 6.82 παρουσιάζονται οι θεωρητικές καμπύλες του Cr(VI) για απροκατεργαστο πριονίδι πεύκου. Τα πειράματα έγιναν με παροχή ίση με 10 mL min^{-1} , η μάζα του υλικού ήταν 24g και η συγκέντρωση της εξασθενούς χρωμίου είναι ίση με 70 mg L^{-1} . Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου *Bohart-Adams* (Σχήμα 6.80) έχουμε $N=524 \text{ mg L}^{-1}$, $K=0,00022 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ και $SEE=9,03$, σύμφωνα με το μοντέλο του *Clark* (Σχήμα 6.81) έχουμε $N=615 \text{ mg L}^{-1}$, $K=0,00023 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ και $SEE=9,09$ ενώ για το μοντέλο *Modified Dose-Response* (Σχήμα 6.82) έχουμε $a_{mdr}=1.1334$, $b_{mdr}=0.494$, $q_0=2.897 \text{ mg g}^{-1}$, $SEE=4.57$. Παρατηρώντας τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι το μοντέλο *Modified Dose-Response* προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά μας δεδομένα από ότι τα άλλα δύο μοντέλα για το εξασθενές χρώμιο.



Σχήμα 6.83: Καμπύλες του Cr(VI) για $C(\text{mg L}^{-1})$ συναρτήσει του $V(\text{mL})$ σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15 \text{ cm}$, $E=4.9 \text{ cm}^2$, $Q=10 \text{ mL min}^{-1}$, $m=20 \text{ g}$, $C_i=70 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=2$)



Σχήμα 6.84: Καμπύλες του Cr(VI) για $C(\text{mg L}^{-1})$ συναρτήσει του $V(\text{mL})$ σύμφωνα με το μοντέλο *Modified Dose Response* για απροκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15 \text{ cm}$, $E=4.9 \text{ cm}^2$, $Q=10 \text{ mL min}^{-1}$, $m=20 \text{ g}$, $C_i=70 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=2$)

Στα παραπάνω Σχήματα 6.83 και 6.84 παρουσιάζονται οι θεωρητικές καμπύλες του Cr(VI) για απροκατεργαστο πριονίδι ερυθρελάτης. Τα πειράματα έγιναν με παροχή 10 mL min^{-1} , η μάζα του υλικού ήταν 20 g και η συγκέντρωση της εξασθενούς χρωμίου είναι ίση με 70 mg L^{-1} . Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του μοντέλου *Bohart – Adams* (Σχήμα 6.83) έχουμε $N=651 \text{ mg L}^{-1}$, $K=0,00031 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ και $SEE=7,01$ ενώ για το μοντέλο *Modified Dose-Response* (Σχήμα 6.84) έχουμε $a_{mdr}=1,125$, $b_{mdr}=0.608$, $q_0=3,760 \text{ mg g}^{-1}$, $SEE=3,89$. Παρατηρώντας τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι το μοντέλο *Modified Dose-Response* προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά μας δεδομένα για το εξασθενές χρώμιο.

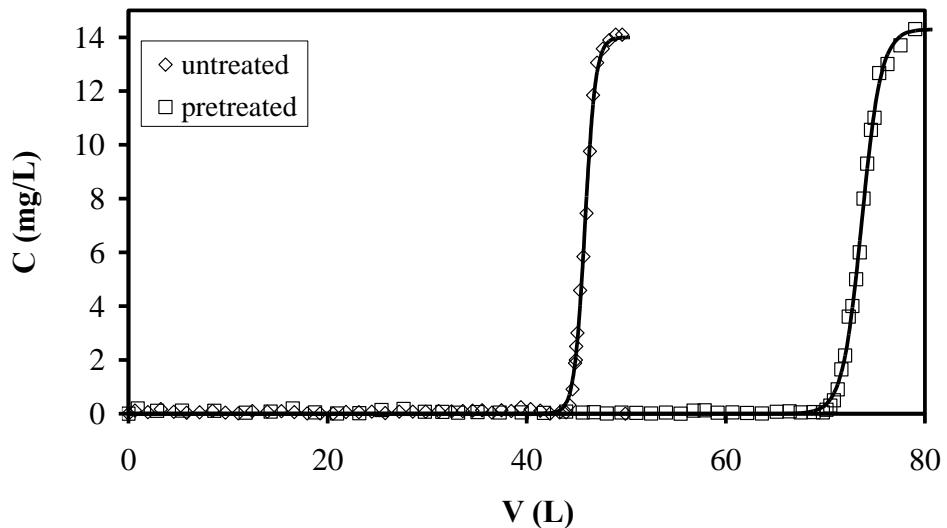
Πίνακας 6.31: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων των μοντέλων *Bohart-Adams* και *Clark* του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση MB (Συνθήκες αυτουδρόλυσης: 240 °C, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 40 λεπτά)

	C_i (mg L ⁻¹)	Q (mgg ⁻¹)	n	N (mg L ⁻¹)	K (Lmg ⁻¹ min ⁻¹)	SEE
Απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου						
Bohart- Adams	192	46		8046	0,00050	7,58
Bohart- Adams	14	10		8722	0,00134	0,194
Clark	192	46	2.500	8723	0,00058	8,75
Clark	14	10	2.500	8781	0,00159	0,201
Αυτουδρολυμένο στους 240°C για 40 λεπτά πριονίδι πεύκου						
Bohart- Adams	192	46		14157	0,00034	7,13
Bohart- Adams	14	10		14313	0,00072	0,179
Clark	192	46	2.582	15132	0,00042	8,47
Clark	14	10	2.582	14429	0,00087	0,217

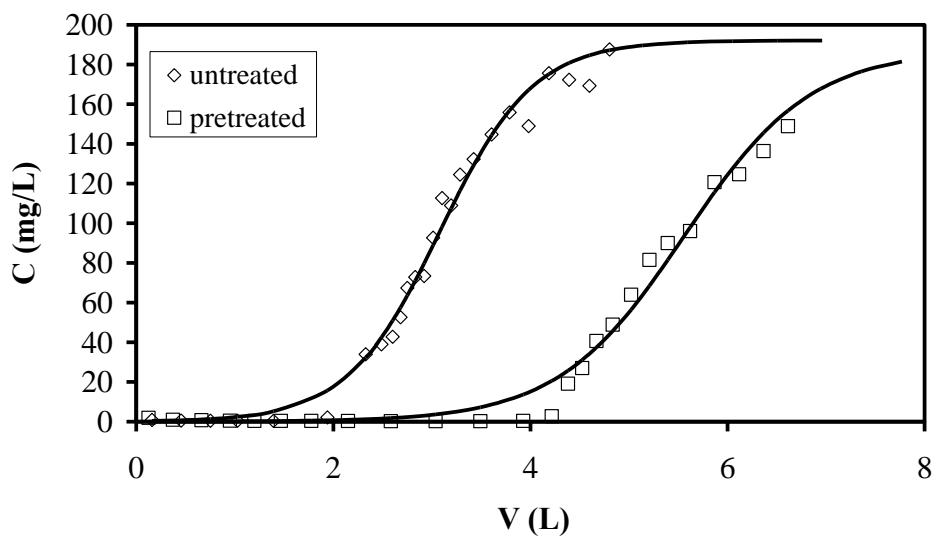
Στον πίνακα 6.31 παρατηρούμε τις παραμέτρους των μοντέλων *Bohart-Adams* και του *Clark* για μη γραμμική ανάλυση, για την απομάκρυνση χρωστικής ουσίας Methylene Blue με την χρήσης απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου στους 240 °C, για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 40 λεπτά. Αναλυτικά βλέπουμε ότι τα πειράματα έχουν γίνει σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και παροχές.

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* επαληθεύουν επαρκώς τα πειραματικά δεδομένα σύμφωνα με τα σχήματα 6.85 και 6.86.

Είναι προφανές και από τον παραπάνω πίνακα αλλά και από τα σχήματα 6.85 και 6.86 ότι η προκατεργασία που έχει υποστεί το υλικό μας βελτιώσει τη προσροφητική του ικανότητα. Αυτό μπορούμε να το παρατηρήσουμε και από τα δύο μαθηματικά μοντέλα που αναλόουμε αν συγκρίνουμε τα αποτελέσματα του απορκατεργαστου και του προκατεργασμενου υλικού. Για παράδειγμα το N ισούται με 8046 για το απροκατεργαστο πριονίδι πεύκου ενώ για το αυτουδρολυμένο στους 240 °C για 40 λεπτά στις ίδιες συνθήκες το N ισούται με 14157.



Σχήμα 6.85: Καμπύλες του Methylene Blue για $C(\text{mg L}^{-1})$ συναρτήσει του $V(\text{mL})$ σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατέργαστοι αυτούδροιλυμένο στους 240°C για 40 λεπτά πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15 \text{ cm}$, $E=4.9 \text{ cm}^2$, $Q=10 \text{ mL min}^{-1}$, $m=22 \text{ g}$, $C_i=14 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=8$)



Σχήμα 6.86: Καμπύλες του Methylene Blue για $C(\text{mg L}^{-1})$ συναρτήσει του $V(\text{mL})$ σύμφωνα με το μοντέλο *Bohart-Adams* για απροκατέργαστοι αυτούδροιλυμένο στους 240°C για 40 λεπτά πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15 \text{ cm}$, $E=4.9 \text{ cm}^2$, $Q=46 \text{ mL min}^{-1}$, $m=22 \text{ g}$, $C_i=192 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=8$)

Επιπλέον οι τιμές του *SEE* του τυπικού σφάλματος εκτίμησης δίνονται στον πίνακα 6.31. Σύμφωνα με αυτές η προσαρμοστικότητα του μοντέλου

Bohart-Adams στα πειραματικά δεδομένα βρέθηκε καλύτερη από ότι για το μοντέλο *Clark* για την χρωστική Methylene Blue. Πρέπει να επισημάνουμε ότι παράμετρος η στο μοντέλο Clark δίνεται από την ισόθερμη του Freundlich που έχει παρουσιαστεί προηγούμενα (βλέπε πίνακα...).

Στους πίνακες 6.32 και 6.33 βλέπουμε τις παραμέτρους των μοντέλων *Bohart- Adams* και *Modified Dose-Response* του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI). Οι συνθήκες προκατεργασία του αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου είναι 160, 200 και 240°C και οι ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0 και 50 λεπτά. Ο όγκος του διαλύματος V (L) του εξασθενούς χρωμίου ισούται με $V=Q$. t όπου Q είναι ο ρυθμός ροής του διαλύματος εξασθενούς χρωμίου και ισούται με 20 ml min^{-1} . Η μάζα του υλικού ήταν 20 g και η συγκέντρωση της εξασθενούς χρωμίου είναι ίση με 75 mg L^{-1} . Παρατηρώντας λοιπόν τον πίνακα 6.32 βλέπουμε ότι το N για το απροκατέργαστο πριονίδι πεύκου ισούται με 390 ενώ για την πιο ακραία προκατεργασία μας δηλαδή αυτουδρόλυση στους 240°C για 50 λεπτά είναι 4746, όπου είναι και το μέγιστο. Αντίστοιχα σύμφωνα με τον πίνακα 6.33 το q_o για το απροκατεργαστο υλικό είναι $1,30 \text{ mg g}^{-1}$ ενώ για το αυτουδρολυμένο στους 240°C για 50 λεπτά ισούται με $23,71 \text{ mg g}^{-1}$.

Το μοντέλο *Modified Dose- Response* μας δείχνει ότι το αυτουδρολυμένο υλικό στις ακραίες συνθήκες (240°C για 50 λεπτά) αυξάνει την προσροφητική του ικανότητα κατά 37 φορές σε σχέση με το απροκατέργαστο υλικό. Στο σχήμα 6.87 βλέπουμε τις θεωρητικές καμπύλες για το μοντέλο *Modified Dose- Response* και για τις τρεις θερμοκρασίες αυτουδρόλυσης αλλά μόνο για τον ακραίο ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης δηλαδή τα 50 λεπτά. Η προσαρμοστικότητα του μοντέλου *Modified Dose- Response* στα πειραματικά δεδομένα βρέθηκε καλύτερη από ότι για το μοντέλο *Bohart- Adams* για το εξασθενές χρώμιο.

Πίνακας 6.32: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του μοντέλου *Bohart- Adams* του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την

απομάκρυνση Cr(VI)(Συνθήκες προκατεργασίας: 160, 200 και 240 °C, ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0 και 50 λεπτά)

Bohart Adams model

	N L^{-1}	(mg)	K	$q_o(mg g^{-1})$	SEE
160 °C					
-	390	0,00036	1,30	9,05	
0	-320	0,00013	-1,24	5,94	
50	715	0,00042	2,77	6,67	
200 °C					
0	1594	0,00015	5,86	7,46	
50	2371	0,00020	7,93	5,91	
240 °C					
0	4067	0,00028	14,96	1,98	
50	4746	0,00024	19,40	2,23	

Στον πίνακα 6.34 παρατηρούμε τις παραμέτρους των μοντέλων *Bohart-Adams* και *Modified Dose-Response* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένο πριονιδιού ερυθρελάτης για την απομάκρυνση Cr(VI). Οι συνθήκες προκατεργασία του πριονιδιού ερυθρελάτης είναι με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, στους 160, 180, 200 και 220°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά.

Τα πειράματα έγιναν με παροχή 20 mL min⁻¹, η μάζα του υλικού ήταν 20g και η συγκέντρωση της εξασθενούς χρωμίου είναι ίση με 75 mg L⁻¹.

Πίνακας 6.33: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων του μοντέλου *Modified Dose-Response* του απροκατέργαστου και αυτουδρολυμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας: 160, 200 και 240°C, ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 0 και 50 λεπτά)

Modified Dose- Response model

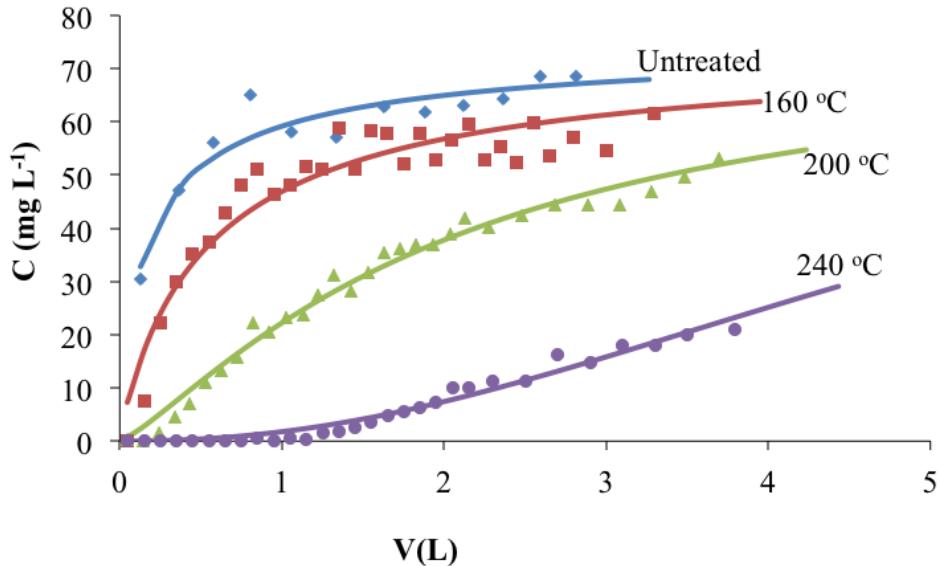
	a_{mdr}	q_o ($mg\ g^{-1}$)	SEE
160 °C			
-	0,76	0,64	2,11
0	0,55	1,00	2,89
50	0,92	2,18	4,46
200 °C			
0	0,71	4,47	4,56
50	1,25	7,21	1,97
240 °C			
0	2,41	11,80	2,63
50	2,18	23,71	1,23

Παρατηρώντας λοιπόν τον πίνακα 6.34 βλέπουμε ότι το N για το απροκατέργαστο πριονίδι ερυθρελάτης ισούται με 101 ενώ για το προκατεργασμένο υλικό με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H_2O , 0,045N H_2SO_4 , στους 180°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά είναι 2092, όπου είναι και το μέγιστο, ενώ για την ακραία μας προκατεργασία δηλαδή 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H_2O , 0,045N H_2SO_4 , στους 220°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά η τιμή του N μειώνεται και είναι ίση με 521.

Επιπλέον παρατηρούμε ότι το q_o για το απροκατέργαστο υλικό είναι 0,47 $mg\ g^{-1}$ ενώ για το προκατεργασμένο υλικό με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H_2O , 0,045N H_2SO_4 , στους 180°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά ισούται με 35,65 $mg\ g^{-1}$, ενώ πάλι στην ακραία προκατεργασία μειώνεται με τιμή 1,85 $mg\ g^{-1}$.

Πίνακας 6.34: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων των μοντέλων *Bohart-Adams* και *Modified Dose-Response* του απροκατέργαστου και προκατεργασμένου πριονιδιού πεύκου για την απομάκρυνση Cr(VI) (Συνθήκες προκατεργασίας: 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H_2O , 0,045N H_2SO_4 , 160-220°C, ισοθερμοκρασιακοί χρόνοι αντίδρασης 50 λεπτά)

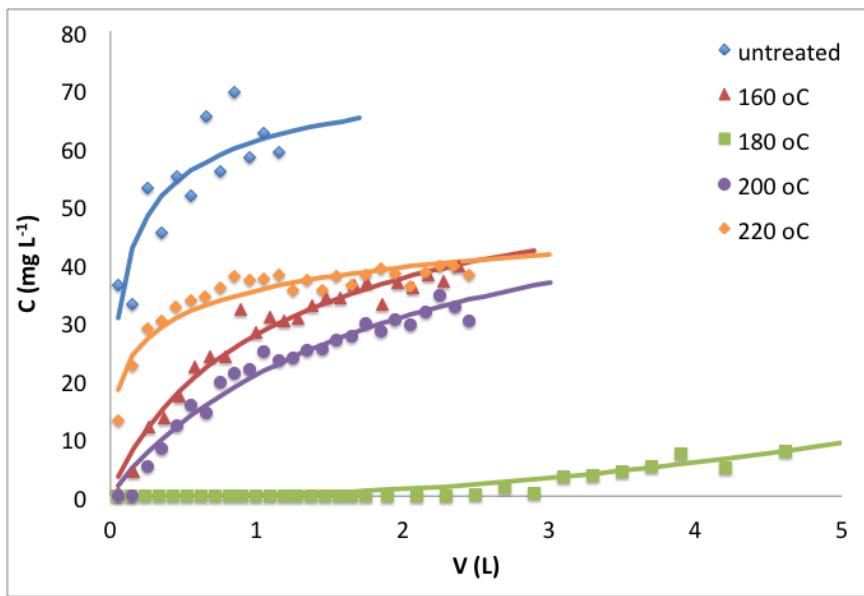
	Untreated	160°C,50min	180°C,50min	200°C,50min	220°C,50min
Bohart-Adams model					
N (mg L ⁻¹)	101	1217	2092	1708	521
K _L (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00043	0,00031	0,00025	0,00031	0,00014
SEE	6,509	5,012	31,282	4,404	4,202
Modified Dose-Response model					
q _o (mg g ⁻¹)	0,470	4,680	35,653	7,751	1,852
a _{mdr}	0,551	0,915	2,357	0,952	0,385
SEE	6,159	2,096	1,292	1,962	2,132



Σχήμα 6.87: Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L⁻¹) συναρτήσει του V(mL) σύμφωνα με το μοντέλο Modified Dose-Response για απροκατέργαστο και αυτουδρολυμένο στους 160, 200 και 240°C για 50 λεπτά πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9$ cm², $Q=20$ mL min⁻¹, $m=20$ g, $C_i=75$ mg L⁻¹, pH=2)

Το μοντέλο *Modified Dose-Response* μας δείχνει ότι το προκατεργασμένο υλικό με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H₂O, 0,045N H₂SO₄, στους 180°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 50 λεπτά αυξάνει την προσροφητική του ικανότητα κατά 75 φορές σε σχέση με το απροκατέργαστο υλικό, ενώ στην ακραία προκατεργασία δηλαδή στους 220°C για 50 λεπτά η προσροφητική ικανότητα του υλικού ειναι μεγαλύτερη από ότι του απροκατεργαστου αλλά όχι η βέλτιστη όπως και περιμέναμε.

Στο σχήμα 6.89 βλέπουμε τις θεωρητικές καμπύλες για το μοντέλο *Modified Dose- Response* και για τις τέσσερις θερμοκρασίες του προκατεργασμένου πριονιδιού ερυθρελάτης με οργανικό διαλύτη καταλυόμενο με οξύ. Η προσαρμοστικότητα του μοντέλου *Modified Dose- Response* στα πειραματικά δεδομένα βρέθηκε καλύτερη από ότι για το μοντέλο Bohart- Adams για το εξασθενές χρώμιο.



Σχήμα 6.89: Καμπύλες του Cr(VI) για C (mg L^{-1}) συναρτήσει του $V(\text{mL})$ σύμφωνα με το μοντέλο *Modified Dose-Response* για απροκατέργαστο και προκατεργασμένο με 50% διαιθυλενογλυκόλη, 50% H_2O , 0,045N H_2SO_4 , στους 160-220°C για 50 λεπτά πριονίδι πεύκου (Συνθήκες προσρόφησης: $x=15$ cm, $E=4.9 \text{ cm}^2$, $Q=20 \text{ mL min}^{-1}$, $m=20 \text{ g}$, $C_i=75 \text{ mg L}^{-1}$, pH=2)